Série A, nº 4564
Nº d'ordre :
5441

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Françoise MADAULE-AUBRY

1re *THÈSE*

Contribution à l'étude du système binaire chlorure mercurique-méthanol

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 23 Juin 1965 devant la Commission d'examen :

MM.	KIRRMANN	*Président*
	BRUSSET	*Examinateurs*
	CURIEN	*Examinateurs*

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1965

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

Série A, nº 4564
Nº d'ordre :
5441

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Françoise MADAULE-AUBRY

1re *THÈSE*

Contribution à l'étude du système binaire chlorure mercurique-méthanol

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 23 Juin 1965 devant la Commission d'examen :

MM. KIRRMANN — *Président*
BRUSSET, CURIEN — *Examinateurs*

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1965

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen ..... M. ZAMANSKY

PROFESSEURS

BRELOT	T	Analyse supérieure.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.
N...	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du Globe.
M^lle^ COUSIN	T	Biol. animale (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
BOCQUET	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) et Sédim. (Orsay).
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).
R. LUCAS	T	Recherches physiques.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
MORAND	T	Physique Enseignement.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique expérim. des fluides.
DRACH	T	Zoologie.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHORN	T	Botanique.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
M^lle^ CAUCHOIS	T	Chimie physique.
THELLIER	T	Physique du Globe.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay)
PONCIN	T	Mécanique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromolécul.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Géologie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie org. et structurale.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie.
J.-P. MATHIEU ...	T	Physique optique.
COUTEAUX	T	Cytologie.
MAY	T	Zoologie.
CHOQUET	T	Théorie des fonct. et topologie.
FELDMANN	T	Biologie végétale marine.
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
NORMANT	T	Synthèse organique.
BÉNARD	T	Chimie minérale.
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiol. végétale appl.
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
M^lle^ LE BRETON ..	T	Physiologie de la nutrition.
LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique
DODEMENT	T	Mathématiques (M.G.P.).
PISOT	T	Techniques mathématiques de la physique.
ROCH	T	Géologie.
SCHATZMAN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Géologie générale.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
RIZET	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
M^me^ TONNELAT ...	T	Physique théorique.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Électrotechnique générale.
BRUSSET	T	Chimie systématique
M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
M^me^ CHAIX	T	Chimie biologique.
M^me^ HUREL-PY ...	T	Biologie végétale (P.C.B.)
PANNETIER	T	Chimie générale.
BRUN	T	Mécan. des fluides I.
LEDERER	T	Chimie biologique (Orsay).
M^me^ DUBREIL	T	Mathématiques (Agrég.)
M^me^ LELONG	T	Mathématiques II (E.N.S.)
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
COTTE	T	Physique électricité.
J.-E. DUBOIS	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
A. MICHEL	T	Chimie minérale (Orsay)
OLMER	T	Énergétique générale.
ROUAULT	T	Électricité (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER	T	Physiologie comparée.
CAMUS	T	Physiologie végétale (B.M.P.V.).
CASTAING	T	Physique II Thermod (Orsay).
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.
MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
M^me^ CHARNIAUX-COTTON	T	Évolution des êtres organisés.
POSSOMPES	T	Zoologie.
PULLMANN	T	Chimie quantique.
TEILLAC	T	Physique nucléaire e Radioactivité.
TONNELAT	T	Biologie physico-chimique (Orsay).
VILLE	T	Économétrie.
WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
DODE	T	Chimie (Orsay).
FREYMANN	T	Recherches physiques.
GUINOCHET	T	Biol. végét. (S.P.C.N. (Orsay).
ROLLET	T	Chimie minérale.
M^lle^ JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.).
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique e théorie des groupes.

PROFESSEURS *(suite)*

ARNOULT	T	Électronique (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique I (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
G. LUCAS	T	Géologie.
ALLARD	T	Chimie physique.
BERTHELOT	T	Physique des particules fondamentales (Orsay).
BRICARD	T	Météorologie et physique de l'atmosphère (Orsay).
Mme ALBE-FESSARD	T	Psychophysiologie.
FRIEDEL	T	Physique des solides (Orsay).
M. JULIA	T	Études des moléculaires complexes.
LENDER	T	Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).
MAGAT	T	Physicochimie des radio-éléments.
Mlle QUINTIN	T	Électrochimie.
MONOD	T	Chimie du métabolisme.
BENOIT	T	Physiol. anim. (Orsay).
DE POSSEL	T	Analyse numérique.
CHARLOT	T	Chimie analytique.
LEMÉE	T	Écologie végétale (Orsay).
GUÉRIN	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay).
M. CHATELET	T	Chimie (P.C.B.).
JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay).
MATTLER	T	Physique (S.P.C.N.).
BERGERARD	T	Zoologie (Orsay).
BERTEIN	T	Électronique (Orsay).
BOUISSIÈRES	T	Radiochimie.
Mme COUTURE	T	Thermodynamique et mécanique physique.
ELLEMBERGER	T	Géologie des grandes régions du globe (Orsay).
FRANC	T	Biol. animale (P.C.B.).
SCHNELL		Botanique tropicale.
STOLKOWSKI	T	Physiologie végétale.
ACHER	T	Chimie biologique.
BAUDOIN	T	Biologie animale (P.C.B.).
BEAUMONT		Biologie animale (S.P.C.N.).
BLAMONT		Géophysique ionosphère.
BOUREAU	T	Botanique.
D. CURIE		Physique (M.G.P.).
DURAND-DELGA	T	Géologie.
FRÉON	T	Chimie organique (Orsay).
HELLER	T	Physiologie végétale.
TORTRAT	T	Calcul des probabilités.
CAILLEUX	T	Géologie (S.P.C.N.).
MAGNAN		Physique Électricité.
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
Mlle FOURCROY		Biol. végétale (S.P.C.N.).
Mme CHOQUET-BRUHAT	T	Mécanique analytique et mécanique céleste
Mlle VEIL	T	Physiologie générale.
LWOFF	T	Microbiologie.
SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérimentale.
LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucléaires (Orsay).
BROCHARD	T	Physique P.C.B. (Orsay).
CABANNES	T	Mécanique générale.
LESIEUR	T	Mathématiques I (Orsay).
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).
CAIRE		Géographie phys. et Géol. dynamique.
COMOLET		Mécanique des fluides.
CORABŒUF	T	Physiologie animale (Orsay).
DELLOUE	T	Physique de l'exosphère.
GORENFLOT		Botanique II (Orsay).
HOUILLON		Biologie animale (P.C.B.).
J. JULLIEN		Chimie (S.P.C.N.) (Orsay).
MALGRANGE	T	Techn. math. de la Phys. (Orsay).
OLIVIER		Anthropologie.
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay)
BLANC-LAPIERRE	T	Phys. E.N.S. (Orsay).
CREVAUCEON	T	Botanique (Orsay).
KAHANE	T	Mathématiques (Orsay)
SAMUEL	T	Math. (E.N.S. féminine).
KOURGANOFF	T	Astronomie (Orsay).
THIRY	T	Mécanique céleste.
ABELÈS		Physique (S.P.C.N.).
AMAT	T	Physique (P.C.B.).
AUBOIN	T	Géologie.
Mme BENOIT-GUEUTAL	T	Physique nucl. et radioactivité.
BOUGIS		Biologie marine (Villefranche-sur-Mer).
BRUHAT	T	Mathématiques (M.P.C.).
BRUNN	T	Géologie historique (Orsay).
CHABBAL	T	Physique (M.G.P.) (Orsay).
DEHEUVELS	T	Mathématique propé. (Orsay).
D'ESPAGNAT	T	Physique théor. (Orsay).
FURON	T	Géologie (S.P.C.N.).
Mme GANS	T	Génétique.
GENEVÈS	T	Biologie végétale (P.C.B.).
GUILBERT		Physique (C.S.U., Orléans).
HUPE	T	Pétrographie.
HOLLANDE	T	Biologie générale.
LIONS	T	Analyse numérique.
MAITTE	T	Chimie (P.C.B.).
MEYER		Physique propédeutique.
NICOLAS		Géologie appliquée.
PANIGEL		Biologie générale.
RAVIER		Pétrographie.
ROSEAU	T	Mécanique théoriq. des fluides.
ROUBINE		Électronique.
SILBER	T	Chimie (P.C.B.).
UEBERSFELD	T	Électronique.
YVON	T	Théories physiques.
HERVÉ	T	Mathématiques.
NÉRON	T	Mathématiques (M.P.C.) (Orsay).
Mme PECKER-WIMEL	T	Astrophysique.
BALKANSKY		Physique (M.P.C.).
LE CORRE	T	Électricité.
DELCROIX	T	Physique théorique (Orsay).
GOURDIN		Phys. théor. des Hautes Énergies (Orsay).
LEHMANN	T	Phys. exp. des Hautes Énergies (Orsay).
NATAF	T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay).
ECHALIER		Biologie animale (P.C.B.).
BARRAUD		Physiologie cellulaire.
LIORET		Physiologie végét. (Orsay).
DARS		Géologie struct. et géol. appliquée.
CAMEFORT	T	Botanique (agrégation).
VICHNIEWSKY	T	Mécanique industrielle.
BLAQUIÈRE		Électronique (Orsay).
ARNOUS	T	Physique théorique.
TATIBOUET		Chimie (C.S.U., Orléans).
MALLIAVIN	T	Mathématiques propé. (Orsay).
GAUDEMAR		Chimie propédeutique.
PEREZ Y JORBA		Phys. exp. des Hautes Énergies (Orsay).
DAVID	T	Chimie (Agrég., Orsay).
BROUSSE	T	Mécanique théorique.
ROSCH	T	Astronomie.
GUY	T	Physique expérimentale.
LAZARD		Mathématiques (M.P.C.).
Pierre MOREL		Physique (M.P.C.).
ARSAC		Programmation.
LEFEBVRE		Chimie (M.P.C.).
CHAPEVILLE		Biochimie.
BENOIT		Physique (C.P.E.M.).
RIO		Chimie (C.P.E.M.).
JAUZEIN		Géologie (E.N.S.).
G. PRÉVOST		Biologie végétale (C.P.E.M.).
P. FAVARD		Biologie animale (C.P.E.M.).
VILKAS		Chimie (C.P.E.M.).
Mlle FICINI		Chimie (C.P.E.M.).
LEQUEUX		Astronomie.
COHEN TANNOUDJI		Physique (M.P.C.).
TAVERNIER		Physique (C.P.E.M.).
Mme ROIZEN		Physique (C.P.E.M.).
M. DURAND		Biologie animale (S.P.C.N.).
PASCAUD		Physiologie.
Mme PETIT		Biologie animale (C.P.E.M.).
BROUSSE		Géologie (Orsay).
CAGNIAC		Physique agrégation (Orsay).
LEBERRE		Zoologie (Orsay).
SCHEFFER		Microbiologie (Orsay).
DE GENNES		Physique des solides (Orsay).
RIOU		Physique nucléaire expé. (Orsay).
CLAUSER		Chimie biologique (Orsay).
CHEVALIER		Physiologie animale (Orsay).
JANCOVICI		Physique atomique (Orsay).
FALK-VAIRANT		Physique nucléaire (Orsay).
FÉTIZON		Chimie propédeutique.
CERF		Mathématiques (Orsay).

Secrétaire Général ..... R. POULLAIN

Je tiens ici à exprimer ma profonde gratitude envers M. le Professeur H. Brusset, sans qui ce travail n'aurait pas vu le jour, et qui m'a constamment soutenue et conseillée au cours de sa réalisation.

Je remercie bien vivement, pour l'honneur qu'ils m'ont fait, M. le Professeur A. Kirrmann, qui a bien voulu présider le jury, et M. le Professeur H. Curien qui a accepté d'y participer.

Je voudrais aussi remercier Mme H. Gillier-Pandraud, qui m'a initiée aux techniques de la radiocristallographie, et dont les conseils m'ont été précieux pour la partie structurale de ce travail.

Enfin, que mes camarades de laboratoire, avec qui j'ai eu de fructueuses discussions, et tout le personnel du laboratoire de Chimie Systématique trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Thèse de Paris, 1965

Laboratoire de Chimie systématique de la Faculté des Sciences de Paris
(Professeur : H. Brusset)
24, rue Lhomond, Paris-5e

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU SYSTÈME BINAIRE CHLORURE MERCURIQUE-MÉTHANOL

Par

Françoise MADAULE-AUBRY

INTRODUCTION

La chimie des sels métalliques en solutions non aqueuses a pris depuis quelques années une extension considérable ; en particulier, l'étude des composés de solvatation, qui est une branche de la chimie des composés de coordination, se développe de plus en plus.

Ces composés, dans la plupart des cas, ne se forment qu'en milieu anhydre, les sels correspondants ayant une forte tendance à donner des hydrates.

Or, le chlorure mercurique présente la particularité d'être plus soluble dans les solvants organiques polaires (alcools, cétones), que dans l'eau ; il est d'ailleurs peu ionisé en solution aqueuse (1).

Il nous a donc paru intéressant d'étudier le comportement du chlorure mercurique vis-à-vis du méthanol. On savait depuis fort longtemps que la solubilité du chlorure mercurique dans le méthanol est grande (3), *et des composés d'addition avaient été signalés ici et là* (4) (5) *avec des formules différentes.*

Nous nous sommes donc proposé d'étudier le système binaire chlorure mercurique-méthanol en nous attachant particulièrement à l'étude du ou des composés d'addition que nous verrions apparaître.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DU SYSTÈME CHLORURE MERCURIQUE-MÉTHANOL ET COURBES DE SOLUBILITÉS DE QUELQUES SYSTÈMES ANALOGUES

CHAPITRE PREMIER

COURBES DE SOLUBILITÉS

Nous nous sommes limitée, sauf dans le cas du diagramme concernant l'eau, à l'étude de la branche de liquidus correspondant au dépôt du sel mercurique pur ou des composés définis ; l'étude de cette branche n'a pas été poussée au-delà de 70° C, c'est-à-dire que nous nous sommes contentée d'étudier les phénomènes sous la pression atmosphérique.

Les données bibliographiques concernant la solubilité des chlorure, bromure et iodure mercuriques dans le méthanol, l'éthanol et l'eau sont assez éparses et, pour la plupart, anciennes (3) à (12).

I. — Partie expérimentale

1) **Choix de la méthode utilisée.** — Nous avions le choix entre deux types de méthodes :

— celles où la température est constante : méthode d'équilibre (13) ;

— celles où la température varie : méthode synthétique (7) ou méthode d'analyse thermique.

Malgré les inconvénients de la première méthode dûs à l'existence possible d'équilibres métastables, c'est celle-ci que nous avons choisie car les faibles valeurs des chaleurs latentes de dissolution des sels considérés dans les alcools entraînent que les courbes d'analyse thermique ne présentent pas d'accidents visibles. Pour le chlorure mercurique ces chaleurs latentes ont pour valeurs :

$Q_1 = -3\,321$ calories pour la dissolution de 1 mole de chlorure mercurique dans 300 moles d'eau (14).

$Q_2 = -801$ calories pour la dissolution de 1 mole de chlorure mercurique dans 1 litre de méthanol.

$Q_3 = -1\,292$ calories pour la dissolution de 1 mole de chlorure mercurique dans 1 litre d'éthanol (15).

2) **Produits utilisés.** — Les *alcools* utilisés ont été soigneusement desséchés sur l'alcoolate de magnésium correspondant. En effet, les halogénures mercuriques ne sont pas hygroscopiques, mais ils sont plus solubles dans les alcools méthylique et éthylique que dans l'eau. La présence d'une petite quantité d'eau pourrait donc abaisser notablement la valeur de la solubilité mesurée. Le dosage de l'eau, effectué par la méthode de Fischer, a montré que les alcools desséchés, conservés en flacons rodés pendant plusieurs semaines, contiennent moins de 0,02 g d'eau pour 100 g d'alcool éthylique ou méthylique (17) (18).

3) **Dispositif expérimental et mode opératoire.** — Puisque les alcools employés ont une forte tendance à l'hydratation qui pourrait abaisser la solubilité que l'on cherche à mesurer, nous avons utilisé le dispositif mis au point au laboratoire (17) (18) pour l'étude de solutions de sels hygroscopiques dans les alcools éthylique et méthylique, bien que les halogénures mercuriques (en excluant le fluorure) se conservent anhydres sans précaution spéciale puisqu'on ne connaît aucun hydrate de ces sels.

L'étude des solubilités dans l'éthanol et le méthanol a donc été réalisée en plaçant le dispositif utilisé pour la méthode d'équilibre dans une boîte à gants du type de celles employées pour la manipulation des produits radioactifs, constituée par une armature en acier et des parois en plexiglas transparent. Les produits ou les appareils sont placés à l'intérieur de cette boîte à gants par l'intermédiaire d'un sas. L'atmosphère y est desséchée à l'aide des desséchants usuels.

4) **Identification des phases en présence.** — *a*) **Solutions.** — Avant toute détermination, la masse de solution prélevée est déterminée par pesée sur balance au 1/10 mg. Les halogénures mercuriques autres que le fluorure ne donnant pas d'hydrates et les composés définis formés éventuellement étant peu stables et efflorescents la méthode la plus simple pour connaître la teneur en sel mercurique de la solution prélevée consiste à chasser la plus grande partie du solvant par ébullition et les dernières traces par passage à l'étuve chauffée modérément (environ 30° C plus bas que la température d'ébullition du solvant pur) puis à termi-

ner l'évacuation du solvant par maintien dans un dessiccateur sous vide, jusqu'à ce que le poids ne varie plus.

La seule précaution à prendre est d'éviter dans le cas du chlorure mercurique la sublimation en ne maintenant pas trop longtemps le chauffage lorsqu'on chasse le solvant par ébullition. Pour cela on chauffe par l'intermédiaire d'un bain-marie à eau.

Cette méthode ne présente pas d'inconvénients théoriques étant donné les caractéristiques des sels utilisés et son extrême simplicité facilite les manipulations. Nous avons cependant souhaité la contrôler par un dosage chimique de la solution diluée dans l'eau.

On ne peut utiliser une méthode volumétrique classique de dosage des halogénures dans une solution contenant un halogénure mercurique : en effet la dissociation ionique de ces halogénures étant incomplète et la constitution des solutions aqueuses étant compliquée par la formation d'ions complexes tels que $[HgCl_4]^{--}$ et par l'hydrolyse, les ions Hg^{++} sont toujours gênants pour un dosage gravimétrique par argentimétrie (19). Pour la même raison, le dosage du mercure par une méthode usuelle : volumétrie au thiocyanate, colorimétrie par la dithizone (20) et (21) est gêné par la présence des ions halogénures. Dans ces conditions une méthode quantitative est la précipitation du sulfure mercurique dont le très faible produit de solubilité explique la destruction par les ions S^{--} des liaisons $Hg - X$: $P_s = 3.10^{-53}$ (22). C'est cette méthode que nous avons utilisée.

Un certain nombre de nos mesures de solubilité, principalement celles concernant l'éthanol, ont été contrôlées par ce dosage gravimétrique du mercure. Toutes ont donné des résultats concordant à moins de 1 p. 100 près avec les résultats obtenus par évaporation du solvant. Or cette précision est de l'ordre de celle que nous attendons de nos mesures de solubilité (voir plus bas). Nous avons donc adopté comme méthode de détermination de la composition de la phase liquide, la méthode la plus simple qui consiste à évaporer le solvant.

b) **Phases solides.** — La phase solide en équilibre avec la solution est prélevée par filtration, pesée, et portée dans un dessiccateur à vide. S'il n'y a pas variation de son poids avant et après le passage dans le dessiccateur, c'est que la phase solide en équilibre avec la solution à la température considérée est l'halogénure pur HgX_2.

Malheureusement, l'application de cette méthode n'est pas si simple, car, comme le montrent les courbes de solubilité, il y a formation de composés définis dans trois cas sur six et ces composés sont efflorescents. La filtration sous vide sur verre fritté les décompose complètement et on ne trouve plus aucune perte de poids, pour la phase solide en équilibre avec la solution à des températures inférieures au point de transition.

L'isolement de ces phases solides de leur solution mère paraît donc fort délicate et nous nous sommes tournée, pour leur identification, vers des méthodes d'analyse où la présence d'un excès de liquide contenant les mêmes constituants que le solide ne constituerait pas une gêne : la diffraction des rayons X par les poudres répond à ces exigences et nous avons donc procédé, pour chaque région des divers diagrammes, à l'analyse par rayons X des phases solides en présence de leur solution mère, prélevées par filtration rapide ou même par simple décantation.

Enfin, nous avons contrôlé que la phase solide que nous obtenons en équilibre avec la solution, à une température donnée, par mélange du sel pur et du solvant pur correspond à un équilibre vrai et non à un faux équilibre qui se serait instauré en raison de la lenteur des transformations solide-solide. A cet effet, nous avons provoqué l'évaporation isotherme d'une solution limpide. Les solides apparaissant au bout de quelques heures sont prélevés comme précédemment et leur diffractogramme enregistré.

Nous avons toujours vérifié l'identité de la phase solide apparaissant par cette méthode et de celle subsistant par excès dans la méthode d'équilibre.

La nature des phases solides, pour chaque couple sel-solvant, n'a pas été déterminée pour toutes les températures étudiées, mais pour un petit nombre de température situées dans les diverses régions apparaissant sur les diagrammes.

5) **Méthode d'analyse thermique.** — Cette méthode a été utilisée sous sa forme classique de courbes de refroidissement dans le cas de l'étude de la solubilité du chlorure mercurique dans l'eau, et pour des températures assez proches de 0° C.

II. — Résultats

5) **Causes d'erreur et précision des mesures.** — Les causes d'erreur possibles sont les suivantes :

— la dissolution incomplète du solide, c'est-à-dire un équilibre imparfaitement atteint ; nous avons remédié à cette difficulté, en étudiant les équilibres successifs par ordre de températures décroissantes ;

— l'aspiration de cristaux avec la solution surnageante lors de la prise à la pipette ; nos solutions étant très peu visqueuses, la décantation s'est toujours faite très aisément et nous pouvons écarter cette cause d'erreur ;

— l'indétermination de la température. C'est la cause principale d'erreur. Les différences de température relevées entre le début et la fin d'une mesure d'une part et le haut et le bas du bécher d'autre part, ont atteint 0°5 C. Dans les parties de courbes où la pente est la plus accentuée, c'est-à-dire dans le plus mauvais des cas, une incertitude de 0°5 C entraîne une incertitude de l'ordre de 1 p. 100 sur la valeur de la solubilité ; c'est la précision que nous admettrons pour nos mesures.

TABLEAU I-I

Methanol				Ethanol			
t°C	S	S'	x(%)	t°C	S	S'	x(%)
- 19	10,7	11,9	1,39	- 19	20,9	26,5	4,30
- 14	12,5	14,7	1,70	- 16	23,3	30,4	4,90
- 12,5	13,6	15,8	1,83	- 12,5	25,0	33,4	5,36
- 8,7	15,2	17,8	2,10	- 9	27,9	38,6	6,16
- 5	17,2	20,7	2,37	- 6	30,3	43,4	6,87
- 3,5	17,9	21,8	2,51	- 4	30,3	43,5	6,88
+ 0,5	19,3	24,0	2,75	+ 2,5	30,9	44,8	7,06
+ 5,5	23,1	30,1	3,43	+ 4,5	31,3	45,7	7,19
+ 7	24,0	31,6	3,59	+ 10	31,4	45,8	7,22
+ 10	25,7	34,6	3,93	+ 17,5	32,4	47,9	7,50
+ 14,5	29,9	42,7	4,82	+ 19,3	32,5	48,2	7,55
+ 17	32,3	47,6	5,31	+ 20,8	33,0	49,1	7,70
+ 22	36,9	58,5	6,45	+ 23,8	33,1	49,3	7,68
+ 23	37,4	59,7	6,58	+ 25	33,1	49,5	7,75
+ 25,5	40,6	68,5	7,46	+ 26	33,3	49,9	7,81
+ 28	43,7	77,8	7,76	+ 28,3	33,9	51,2	8,00
+ 29,8	44,8	81,1	8,73	+ 30,5	34,1	51,8	8,08
+ 31	46,7	87,7	9,36	+ 31,5	34,3	52,1	8,13
+ 34	49,9	99,7	10,5	+ 34,3	35,2	54,2	8,43
+ 35,3	51,9	108	11,3	+ 37,2	35,7	55,4	8,61
+ 36	53,5	115	11,9	+ 38,8	36,5	57,6	8,90
+ 37	54,3	119	12,3	+ 41,5	36,4	57,3	8,86
+ 37,5	55,2	123	12,7	+ 44,5	37,4	59,7	9,21
+ 39,5	58,1	139	14,0	+ 46	38,2	61,5	9,45
+ 39,75	58,4	140	14,2	+ 47	37,8	60,7	9,34
+ 40	59,7	148	14,8	+ 49,8	38,6	62,9	9,64
+ 42	59,8	149	14,9	+ 51,3	38,9	63,6	9,74
+ 43,8	60,2	151	15,1	+ 56	40,6	68,5	10,4
+ 45,75	60,3	152	15,2				
+ 47,5	60,8	155	15,5				
+ 49,8	60,8	155	15,5				
+ 54,5	62,2	165	16,3				
+ 64	63,5	174	17,0				
+ 67,5	64,7	184	17,8				

TABLEAU I-II

Methanol				Ethanol			
t°C	S	S'	x(%)	t°C	S	S'	x(%)
- 20	23,0	29,8	2,58	- 17,5	20,5	25,7	3,19
- 17,5	23,4	30,6	2,65	- 14	20,8	26,3	3,25
- 15	25,1	33,5	2,89	- 11	20,8	26,3	3,25
- 11	27,1	37,2	3,20	- 5,5	21,2	27,0	3,34
- 7,8	28,1	39,0	3,36	- 3,5	21,4	27,2	3,36
- 5	29,0	40,8	3,50	+ 18	22,2	28,5	3,62
- 2	30,2	43,2	3,70	+ 19,5	22,3	28,7	3,54
+ 4,5	32,9	49,1	4,18	+ 20,7	22,7	29,3	3,61
+ 8	34,1	51,7	4,34	+ 25,5	22,7	29,4	3,62
+ 15	37,2	59,2	4,99	+ 26,5	22,8	29,6	3,64
+ 16,5	37,8	60,7	5,10	+ 28	23,1	30,1	3,70
+ 21,2	40,6	68,3	5,71	+ 31	23,6	30,9	3,80
+ 22,5	41,0	69,7	5,83	+ 32,4	23,6	30,9	3,80
+ 24,5	40,8	68,9	5,76	+ 35	24,0	31,1	3,87
+ 26	41,4	70,5	5,89	+ 37,8	24,6	32,6	4,00
+ 28	41,5	70,9	5,92	+ 40,5	25,2	33,7	4,14
+ 34	42,2	72,9	6,07	+ 45,7	26,1	35,3	4,33
+ 36	42,2	73,0	6,08	+ 46,8	26,5	36,0	4,40
+ 38	43,1	75,8	6,30	+ 50,2	27,3	37,6	4,54
+ 39	43,3	76,3	6,35	+ 57,5	28,9	40,7	4,95
+ 40,3	43,5	76,9	6,38	+ 64,5	31,0	44,8	5,43
+ 46,5	43,9	78,4	6,50	+ 66	31,5	46,1	5,56
+ 49	44,7	80,9	6,69				
+ 54,5	45,8	84,5	6,97				
+ 56,5	45,9	85,0	7,01				
+ 60,5	46,3	86,2	7,10				

TABLEAU I-III

Methanol				Ethanol			
t°C	S	S'	x(%)	t°C	S	S'	x(%)
- 19	2,62	2,70	0,189	- 15	1,60	1,62	0,16
- 15,5	2,59	2,66	0,187	- 6,8	1,63	1,66	0,17
- 11,5	2,72	2,80	0,196	0	1,69	1,72	0,17
- 7,5	2,80	2,88	0,20	+ 2,5	1,86	1,90	0,19
- 4,2	2,90	2,99	0,21	+ 4	1,89	1,93	0,19
+ 0,5	3,01	3,10	0,22	+ 8	1,91	1,95	0,20
+ 4,5	3,28	3,39	0,24	+ 10	1,83	1,86	0,19
+ 10	3,26	3,37	0,24	+ 19	2,07	2,11	0,21
+ 17	3,65	3,78	0,27	+ 21	2,08	2,12	0,22
+ 17,8	3,52	3,65	0,26	+ 22,7	2,10	2,15	0,22
+ 19	3,64	3,78	0,27	+ 26	2,26	2,30	0,23
+ 24,5	3,80	3,96	0,28	+ 30,5	2,37	2,43	0,25
+ 27	3,92	4,08	0,28	+ 32,5	2,46	2,52	0,26
+ 29	3,98	4,15	0,29	+ 35,5	2,57	2,64	0,27
+ 31	4,09	4,27	0,30	+ 39,2	2,73	2,80	0,28
+ 32	4,10	4,27	0,30	+ 40,5	2,80	2,89	0,29
+ 34	4,26	4,46	0,31	+ 41,5	2,83	2,91	0,29
+ 35	4,35	4,54	0,32	+ 47,5	3,11	3,21	0,325
+ 36	4,32	4,52	0,32	+ 49,5	3,20	3,31	0,33
+ 37,3	4,54	4,76	0,33	+ 54,5	3,50	3,63	0,365
+ 38	4,50	4,71	0,33	+ 58,5	3,86	4,00	0,40
+ 40,5	4,67	4,91	0,35	+ 68	4,34	4,53	0,46
+ 42	4,75	4,99	0,35				
+ 43,3	4,80	5,05	0,35				
+ 45	4,92	5,17	0,36				
+ 46	4,99	5,25	0,37				
+ 48,3	5,03	5,30	0,37				
+ 50	5,29	5,58	0,39				
+ 54	5,68	6,03	0,42				
+ 55,3	5,86	6,22	0,43				
+ 58,5	6,10	6,40	0,46				
+ 59,5	6,26	6,68	0,47				
+ 61	6,47	6,93	0,40				

TABLEAU I-I

Solubilité du chlorure mercurique dans le méthanol et l'éthanol.

TABLEAU I-II

Solubilité du bromure mercurique dans le méthanol et l'éthanol.

TABLEAU I-III

Solubilité de l'iodure mercurique dans le méthanol et l'éthanol.

2) **Résultats.** — De façon à pouvoir comparer nos résultats à ceux trouvés par des auteurs précédents qui ne les ont pas toujours exprimés de la même façon, nous avons exprimé les valeurs des solubilités en masse de sel en grammes pour 100 g de solution (S), masse de sel en grammes pour 100 g de solvant (S′) et fraction molaire de sel (x).

Sept couples sel-solvant ont été étudiés, dans une échelle de température variant entre — 20° C et + 70° C : les chlorure, bromure et iodure mercuriques

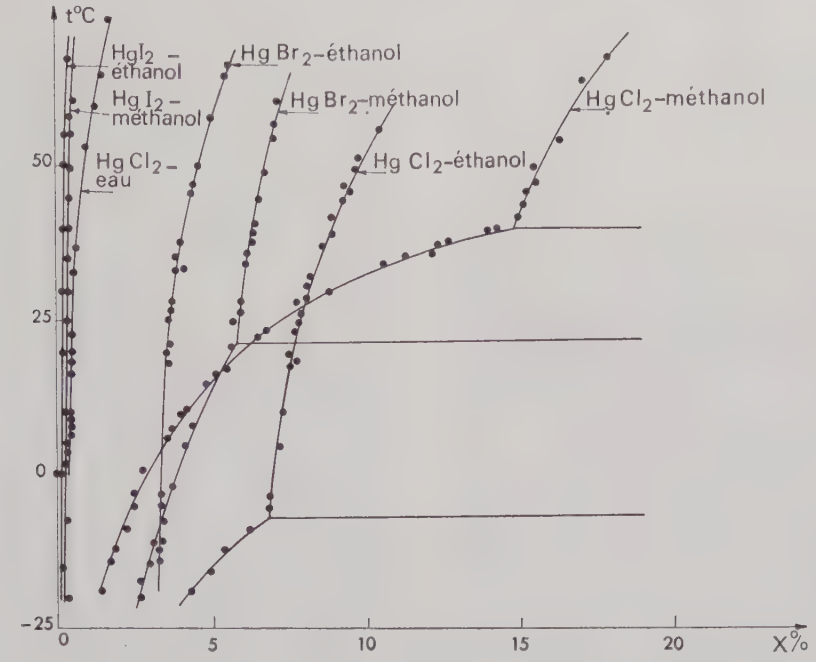


FIG. I-1. — *Solubilités des halogénures mercuriques dans le méthanol, l'éthanol et l'eau (fractions molaires).*

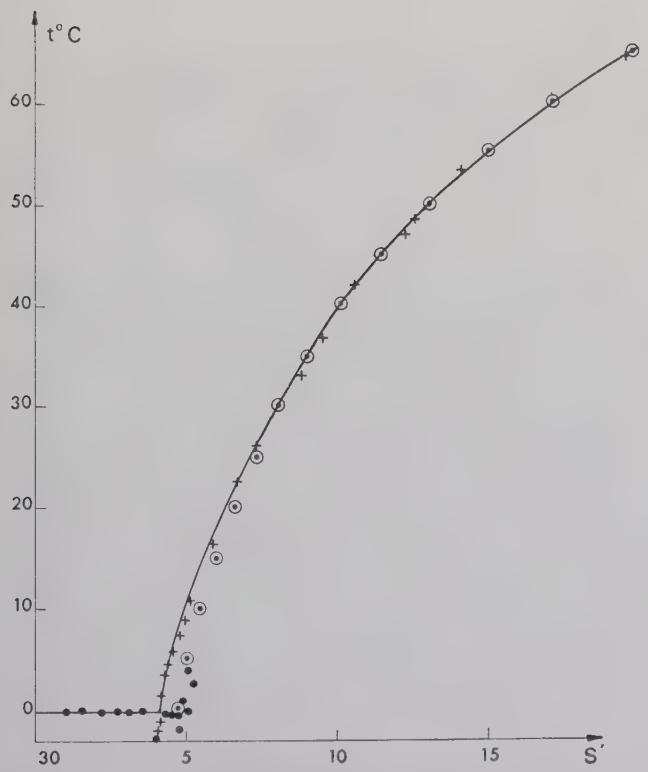


FIG. I-2. — *Solubilité du chlorure mercurique dans l'eau.*

S′ = masse de sel en grammes pour 100 g d'eau.
+ nos mesures (méthode d'équilibre).
● nos mesures (analyse thermique).
⊙ mesures de Eddy et Menzies.

dans l'éthanol et le méthanol, le chlorure mercurique seulement dans l'eau. En effet, d'une part, les solubilités du bromure et surtout de l'iodure mercurique dans l'eau sont très faibles : respectivement 0,5 g pour 100 g d'eau et 0,06 g pour 1 litre d'eau (14) et notre appareillage ne se prête pas à l'étude de valeurs aussi faibles ; d'autre part, ces courbes de solubilité dans l'eau ont déjà été beaucoup étudiées et l'étude de la solubilité du chlorure mercurique dans l'eau n'a été entreprise que pour donner un terme de comparaison aux autres courbes déterminées, contrôler la méthode employée et aussi s'assurer de l'absence de tout hydrate de chlorure mercurique.

Nos résultats sont reportés dans les tableaux I-I à I-III et dans les figures I-1 et I-2. La courbe (fig. I-2) correspondant à la solubilité du chlorure mercurique dans l'eau est déjà bien connue (6) ; mais aucun auteur n'avait précisé la branche du diagramme correspondant au dépôt de glace. Nous avons établi cette branche, de façon à prouver l'absence d'un domaine correspondant au dépôt d'un hydrate de chlorure mercurique.

La valeur élevée de la température d'eutexie et la pente très faible de la branche de liquidus correspondant au dépôt de glace peuvent paraître surprenantes. Cependant, l'application de la loi cryoscopique de Raoult à la solution de chlorure mercurique dans l'eau, en supposant, en première approximation, la dissociation ionique négligeable, donne un abaissement de température égal à 0°3 C pour le point d'eutexie, égal à celui que nous avons observé.

Par ailleurs, il apparaît sur la figure I-2, pour les températures inférieures à 30° C et la portion de courbe

correspondant au dépôt de chlorure mercurique, un désaccord systématique entre nos mesures effectuées par la méthode d'équilibre d'une part et nos mesures effectuées par analyse thermique et les mesures d'Eddy et Menzies (6), effectuées par une méthode synthétique (7), d'autre part. Autrement dit, il y a divergence entre les résultats obtenus en travaillant à température constante et ceux obtenus en travaillant à température variable, que ce soit au réchauffement ou au refroidissement. Pour une même température, les valeurs trouvées par la méthode d'équilibre sont inférieures à celles données par une méthode à température variable.

Or ceci semble difficilement imputable à un défaut d'équilibre qui entraînerait que la solution prélevée ne soit pas saturée, par suite d'une vitesse de dissolution très lente : en effet, nous sommes passée d'une mesure à l'autre en refroidissant le même mélange solution-solide, et l'équilibre s'établit donc par précipitation de chlorure mercurique ; un défaut d'équilibre se traduirait par des valeurs de la solubilité trop fortes et non trop faibles.

L'existence de composés solides de solvatation, avec les alcools méthylique et éthylique, et l'absence d'hydrate, absence assez paradoxale puisque l'eau, molécule plus polaire que le méthanol ou l'éthanol, est susceptible en général de donner des liaisons de solvatation plus intenses que ces derniers, conduit à penser que cet effet, constaté dans le cas des solutions aqueuses, qui est en somme un retard à la cristallisation, pourrait être dû à l'existence, en solution aqueuse, de groupements relativement stables, entre les molécules d'eau et celles de chlorure mercurique, groupements qu'il faut détruire pour que cristallise le chlorure mercurique pur, mais trop peu stables pour participer à la construction du réseau cristallin d'un hydrate.

Ces groupements, bien entendu, apparaissent d'autant plus que l'agitation thermique est moindre, ce qui serait en accord avec la disparition de l'effet à chaud.

L'existence, en solution aqueuse, d'un groupement relativement stable entre $HgCl_2$ et des molécules d'eau a d'ailleurs été mise en évidence par van Panthaleon van Eck et coll. (24) qui, par l'étude aux rayons X de cette solution, ont montré l'existence d'un groupement octaédrique $HgCl_2$, 4 H_2O.

CHAPITRE II

IDENTIFICATION DES PHASES SOLIDES EN ÉQUILIBRE AVEC LA SOLUTION. DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X

Comme nous l'avons vu, l'identification directe des phases solides en équilibre avec la solution dans le cas où la phase considérée est distincte du sel pur est délicate à cause de la tendance de ces composés à perdre très facilement l'alcool qu'ils contiennent. Pour éviter cette efflorescence, il faut pouvoir travailler avec le solide en présence d'un peu de solution mère, et il faut donc s'adresser à une technique d'identification qui soit insensible à la présence de liquide dans l'échantillon : la diffraction des rayons X par les poudres répond à cette exigence. Par ailleurs, au-dessus du point de transition, il est souhaitable de vérifier que la phase solide qui se dépose, par évaporation isotherme d'une solution limpide, est le sel pur tel qu'on l'a utilisé pour l'obtention du mélange solution-solide en excès dans la méthode d'équilibre. Au-dessous du point de transition, l'évaporation isotherme ne donne pas de bons résultats, parce que, les cristaux de solide se formant à la surface de la solution, la face de ces cristaux en contact avec l'atmosphère devient efflorescente. Au-dessous du point de transition, on a prélevé la phase solide en équilibre avec la solution, soit après agitation isotherme du mélange sel-solution, soit après refroidissement lent d'une solution limpide à une température inférieure au point de transition.

I. — Mode opératoire

1) **Préparation des échantillons.** — La phase solide est prélevée, à la température choisie, par simple décantation ou filtration rapide. Si c'est nécessaire, on effectue un broyage des cristaux en mortier d'agate préalablement refroidi si la température de prélèvement est inférieure à la température ambiante.

On étale ensuite, en une couche la plus fine possible, « la bouillie » ainsi obtenue entre deux feuilles de mylar imperméable et transparent au rayons X, serrées sur leurs bords par le porte-échantillon. On obtient ainsi une sorte de petit sac hermétique à l'intérieur duquel les composés ne perdent pas leur méthanol. Il est difficile de trouver la bonne quantité de poudre à étaler, car si l'épaisseur doit être minimum à cause de la forte absorption du mercure, le nombre de grains par unité de surface doit être maximum si l'on veut obtenir des raies suffisamment intenses.

2) **Enregistrement des diagrammes.** — Il a été effectué sur un diffractomètre « Goniomètre C » CGR, solidaire du Cristallobloc CGR, où le détecteur est un compteur proportionnel. La longueur d'onde utilisée est celle de la raie K_α du cuivre, 1 542 Å, l'appareil

travaillant en transmission. La vitesse de balayage est en général de 1° pour 2 minutes dans le cas des sels purs, et de 1° pour 4 minutes dans le cas des composés définis. Dans ces dernières conditions, l'enregistrement dure environ 2 heures. On peut donc se poser la question de savoir si l'échantillon n'est pas partiellement décomposé au cours de l'enregistrement, en sel d'origine plus méthanol. Nous avons vérifié qu'il n'en est pas ainsi en procédant à deux enregistrements successifs avec le même échantillon.

3) **Précision des mesures.** — Nous ne sommes pas ici dans de très bonnes conditions pour l'enregistrement d'un diagramme de poudres, surtout dans le cas où le solide considéré est un composé défini ; en effet, la forte granulométrie des échantillons, la forte absorption due au mercure, et la basse symétrie des cristaux étudiés, entraînent des *effets d'orientation*, qui se font sentir aussi bien sur les intensités que sur les angles. On peut admettre que les valeurs moyennes adoptées pour les intensités sont exactes à $\pm$ 30 p. 100 près, et que les angles sont connus à 0°10 près (précision intrinsèque du goniomètre : 0°05).

II. — Résultats

1) **Températures supérieures aux points de transition lorsqu'ils existent, et températures quelconques dans les autres cas.** — Les solides obtenus par évaporation isotherme de solutions limpides donnent des diffractogrammes identiques à ceux des halo-

Tableau I-V

Diagramme de diffraction des rayons X du solide en équilibre avec la solution de bromure mercurique dans le méthanol, à des températures inférieures à 21,5° C, comparé à celui du bromure mercurique pur.

Composé de solvatation				$HgBr_2$ (nos mesures)		
d_{hkl} (Å)	θ	Δθ	I/I_o	d_{hkl} (Å)	θ	I/I_o
8,76	5°04	0,02	8	6,10	7°25	63
7,90	5°50	0,04	37	5,33	8°30	16
6,80	6°50	0,02	30	3,70 à 3,63	12°03 à 12°25	100
5,29	8°37	0,02	100			
4,43	10°02	0,03	4			
3,89	11°43	0,03	17	3,32	13°40	13
3,77	11°79	0,01	11	3,23	13°79	16
3,67	12°13	0,03	27	2,90	15°40	3
3,51	12°67	0,03	55	2,79	16°03	5
3,34	13°32	0,02	68	2,70	16°57	6
3,04	14°66	0,02	40	2,61	17°15	5
2,83	15°70	0,02	9	2,30	19°53	62
2,67	16°78	0,03	32	2,16	20°90	22
2,56	17°51	0,06	30	2,07	21°80	8
2,45	18°36	0,02	48	2,03	22°30	71
2,38	18°85	0,05	7	2,00	22°62	19
2,31	19°49	0,04	26	1,93	23°53	46
2,24	20°14	0,04	10	1,82	25°01	9,5
2,085	21°68	0,08	22(ban.)	1,68	27°23	23
2,044	22°14	0,04	42			
2,018	22°44	0,04	42			
1,979	22°90	0,02	10			
1,943	23°36	0,06	20			
1,903	23°88	0,03	9			
1,762	25°92	0,03	6			
1,682	27°26	0,04	31			
1,635	28°10		4			

Tableau I-IV

Diagramme de diffraction des rayons X du solide en équilibre avec la solution de chlorure mercurique dans le méthanol, à des températures inférieures à 40° C, comparé à celui du chlorure mercurique pur.

Composé de solvatation					$HgCl_2$ (25)			
d'_{hkl} (Å)	d_{hkl} (Å)	θ	Δθ	I/I_o	hkl	d_{hkl} (Å)	θ	I/I_o
7,09	6,96	6°35	0,10	81	120	4,35	10°20	100
6,55	6,42	6°80	0,09	97	011	4,10	10°83	38
5,74	5,64	7°85	0,07	46	021	3,58	12°42	3
4,22	4,20	10°57	0,05	16	101	3,488	12°75	très faible
3,92	3,89	11°41	0,04	100	111	3,383	13°16	31
					040	3,188	13°98	11
3,60					121	3,066	14°55	2
3,57	3,56	12°49	0,02	45	031	3,033	14°71	21
3,54					200	2,986	14°95	48
3,45	3,45	12°91	0,04	43	131	2,707	16°53	36
3,38								
3,30	3,34	13°31	0,04	60	220			
	3,25	13°73	0,04	24	211	2,420	18°56	14
	3,02	14°79	0,06	28	141	2,366	19°00	2
	2,84	15°72	0,06	13	221	2,297	19°59	4
	2,72	16°42	0,03	21	051	2,182	20°67	6
	2,58	17°35	0,10	29	002	2,158	20°91	très faible
	2,51	17°89	0,04	18	012	2,132	21°18	9
	2,27	19°85	0,05	14	231			
	1,96	23°19	0,06	22	060			
	1,84	24°75	0,05	26	151	2,065	21°90	13
	1,67	27°44	0,06	20	112	2,004	22°60	16
					241	1,940	23°39	11
					122	1,929	23°53	très faible
					061	1,902	23°89	8
					132	1,837	24°79	1
					301	1,810	25°19	1

génures mercuriques correspondants, tels que nous les avons obtenus ou tels que les donnent les fiches A. S. T. M. n° 40331 pour $HgCl_2$ (25), n° 40454 pour $HgCl_2$ (27) ; il subsiste toutefois un léger écart entre le diffractogramme que nous obtenons pour $HgBr_2$ pur et la fiche A. S. T. M. correspondante n° 30327 (26).

2) **Températures inférieures aux points de transition pour les couples $HgCl_2$-méthanol et $HgBr_2$-méthanol.** — Les solides obtenus sont des composés de solvatation, cristallisés, distincts du sel de départ, entre le méthanol et le chlorure ou le bromure mercuriques.

Les diagrammes enregistrés (9 dans le cas du chlorure, 4 dans celui du bromure), sont reproductibles avec la précision décrite ci-dessus.

Les tableaux I-IV et I-V représentent les diagrammes moyens obtenus, comparés à ceux des sels de départ.

Les angles θ sont les moyennes arithmétiques des valeurs obtenues pour chaque angle de Bragg ; la colonne $\Delta\theta$ représente les écarts maximum, en valeur absolue, des angles mesurés à cette valeur moyenne ; les distances interréticulaires d_{hkl} ont été lues sur les tables, à partir de la valeur moyenne de l'angle θ correspondant. Dans le cas du composé du chlorure mercurique, les valeurs des distances interréticulaires, calculées d'après l'étude cristallographique complète de la seconde partie, d'_{hkl}, ont été reportées, de façon à identifier chaque raie, pour les plus faibles valeurs de θ.

Les intensités I sont données par les rapports I/I_0, à l'intensité de la raie la plus intense.

L'étude des tableaux I-IV et I-V montre la non-identité des diagrammes des composés méthyliques et des sels de départ : il y a donc bien existence de composés bien définis, cristallisés, et différents des sels de départ.

CHAPITRE III

COMPOSITION ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU COMPOSÉ DE SOLVATATION : CHLORURE MERCURIQUE-MÉTHANOL

La courbe de solubilité et les diagrammes de diffraction des rayons X ont mis en évidence l'existence d'un composé d'addition du chlorure mercurique et du méthanol, unique, bien cristallisé dont la formule peut s'écrire $HgCl_2$, $n CH_3OH$, n étant un nombre à déterminer.

I. — Préparation et conservation des cristaux de solvate

Les cristaux de solvate sont préparés par refroidissement lent d'une solution limpide de chlorure mercurique dans le méthanol.

Les cristaux ainsi obtenus se présentent comme des plaquettes allongées incolores. Lorsqu'ils sont abandonnés à l'air libre ou dans la boîte à gants ils blanchissent rapidement et deviennent efflorescents ; le méthanol s'élimine. Pour les conserver il faut donc, soit les maintenir sous une couche de solution saturée, soit les isoler de l'air ambiant par une couche de liquide sans action sur eux (huile de vaseline) ou en les plaçant dans une atmosphère saturée en vapeur de méthanol (en utilisant un dessiccateur).

II. — Composition du solvate

La grosse difficulté est de séparer les cristaux de leur solution mère. En effet, toute séparation par filtration entraîne un début de décomposition par efflorescence. Or, toute technique de dosage, quelle qu'elle soit, nécessite la connaissance de la masse initiale de produit à doser. C'est ce qui nous est le plus difficile à obtenir, les cristaux de solvate étant, soit insuffisamment essorés et donc trop riches en alcool, soit déjà légèrement décomposés et donc trop pauvres en alcool. Nous ne sommes pas arrivée, malgré un nombre d'essais approchant la centaine, à pouvoir affirmer avec certitude sa formule à partir de nos seules déterminations de composition. Seule l'étude cristallographique de monocristaux a permis de lever définitivement le doute et d'affirmer que la formule en est bien $HgCl_2$, $2 CH_3OH$.

Après avoir essayé de nombreuses techniques de séparation des cristaux de leur solution mère nous avons utilisé deux méthodes : essorage rapide sur papier-filtre, ou filtration sous atmosphère de méthanol.

La masse de chlorure mercurique contenue dans les cristaux est déterminée en les plaçant en dessiccateur sous vide jusqu'à poids constant.

La valeur moyenne trouvée pour n, nombre de molécules de méthanol pour 1 molécule de chlorure mercurique, s'établit à 2,05, avec des valeurs extrémales de 1,85 et 2,22.

Nous pouvons donc penser que nous sommes en présence du chlorure mercurique bis-méthanol, $HgCl_2$, $2 CH_3OH$.

La formule de ce composé a été donnée dans la littérature comme étant :

$2 HgCl_2$, $3 CH_3OH$ (4) et $HgCl_2$, CH_3OH (5)

mais une étude critique des méthodes utilisées par ces auteurs (méthodes des restes et méthode de Bagster (28)) pour la détermination de la formule montre qu'elles s'appliquent difficilement dans ce cas.

Nous apporterons dans la 2e partie, la preuve de l'exactitude de la formule $HgCl_2$, $2\,CH_3OH$, par l'étude radiocristallographique de ce composé.

III. — Densité

Les méthodes habituelles de mesure de densités de solides : flottaison ou méthodes picnométriques ne sont pas utilisables directement pour nos mesures, car la première implique que les liquides organiques denses utilisés en mélange pour déterminer la densité d'un liquide où les cristaux considérés restent stables sans flotter ni couler, ne détruisent pas ces composés. Or les cristaux de solvate, nous l'avons vu, sont en général attaqués par ces liquides qui dissolvent le méthanol.

La méthode du flacon a nécessité une légère adaptation de façon que les cristaux de solvate restent le moins longtemps possible exposés à l'air.

Nous avons utilisé pour ces mesures des cristaux les plus gros possible et comme liquide de référence l'huile de vaseline dont la densité a été redéterminée au cours de chaque mesure.

Les valeurs moyennes obtenues à partir de 9 mesures sont :

$d_4^{24} = 0{,}8758 \pm 0{,}0005$ pour l'huile de vaseline et $D = 2{,}7 \pm 0{,}2$ pour les cristaux.

Les écarts notés ici sont les écarts maxima entre la valeur moyenne et les valeurs expérimentales.

La comparaison avec les erreurs calculées en tenant compte d'une erreur sur les masses $\Delta m = 0{,}5$, soit $\Delta d = 0{,}0002$ et $\Delta D = 0{,}06$ montre que, si pour l'huile de vaseline l'écart expérimental constaté est de l'ordre prévu, l'erreur sur la densité des cristaux est supérieure à celle qui est prévue : c'est la difficulté d'isolement des cristaux ici encore, qui est la principale cause d'erreur.

Comme nous l'avons vu, les mesures précises par flottaison sont impossibles puisque les cristaux sont détruits. On peut néanmoins préciser des bornes pour les valeurs de la densité, en considérant de gros cristaux et en observant, avant leur décomposition, s'ils flottent ou s'ils coulent.

Dans le bromoforme pur ($d = 1{,}53$), les cristaux restent en surface. Dans un mélange de 10 ml de chloroforme et 90 ml de bromoforme ($d = 2{,}76$), les cristaux coulent.

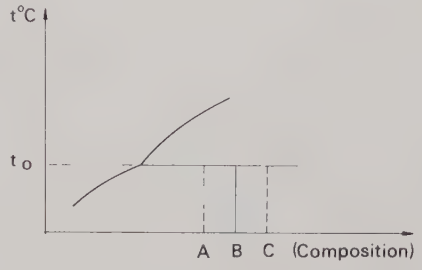
Donc $2{,}76 < D < 2{,}9$.

IV. — Température de fusion (non congruente)

La courbe de solubilité montre que le solvate fond de façon non congruente, c'est-à-dire se transforme en une phase liquide plus une phase solide qui est le chlorure mercurique pur.

Or les températures sur cette courbe sont définies à 0°5 C près.

Il est donc intéressant de préciser la température de la transition, qui est une constante physique du composé. Ceci a été fait en construisant la courbe de fusion (température en fonction du temps) du composé.



Les cristaux n'ont pas cette fois, besoin d'être bien isolés : qu'il y ait un excès de sel (point C) ou de solution (point A) par rapport à la composition idéale du solvate (point B) l'échauffement d'un tel mélange conduira toujours à la formation d'un palier d'invariance pour $t = t_0$ puisque, à cette température, il y aura toujours 3 phases en présence.

La figure I-3 montre l'une des courbes de réchauffement obtenues ; le point de transition se situe bien à 40° C, comme l'avait montré la courbe de solubilité

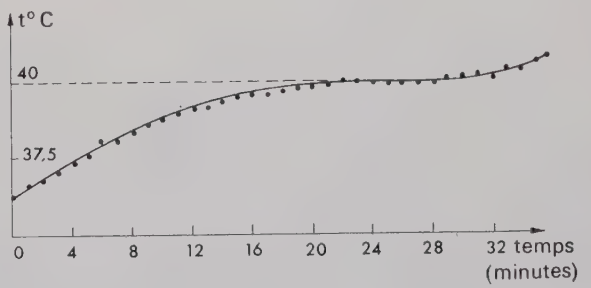


FIG. I-3. — *Courbe de fusion (non congruente) du chlorure mercurique bis-méthanol.*

V. — Diagramme de diffraction des rayons X

Bien entendu le diagramme de diffraction des rayons X par les poudres que nous avons vu en détail au chapitre précédent à propos de l'identification des phases solides des diagrammes de solubilités fait partie des grandeurs physiques caractéristiques de ce solvate, et nous pouvons ici en rappeler les trois raies les plus intenses :

d_{hkl} (Å). .	6,96	6,42	3,89
I/I_0. . .	81	97	100

CHAPITRE IV

PRESSION DE DISSOCIATION DU CHLORURE MERCURIQUE BIS-MÉTHANOL

Comme nous l'avons vu, ce composé a une forte tendance à l'efflorescence c'est-à-dire que sa pression de dissociation est élevée à la température ambiante.

Nous avons utilisé une méthode statique, mesurant pour chaque température la hauteur manométrique de mercure en équilibre avec la vapeur de méthanol en présence d'un excès de solvate, dans une enceinte préalablement vide. Si la température t est supérieure à la température de transition alors on a affaire à l'équilibre de la vapeur du méthanol en présence de la solution saturée en chlorure mercurique. La pression à l'intérieur de l'enceinte est donc, soit la pression de dissociation du solvate, soit la tension de vapeur de la solution saturée. La principale cause d'erreur provient du remplissage et du dégazage de l'ampoule contenant le solvate. L'erreur expérimentale s'établit à $\Delta p = 1$ mm de mercure, $\Delta t = 0°2$ C.

La seule correction qui intervient alors est celle due à la dilatation du mercure.

I. — Valeurs de la pression

TABLEAU I-VI

Tension de vapeur du méthanol pur (29)

$t°$ C	p mmHg
0	29,6
10	54,7
15	72,4-73,6
18,5	89,1
20	96-96,3
30	160
40	260
50	406

Le tableau I-VII donne les valeurs de h (non corrigées) ; puis h_0 (c'est-à-dire p) ainsi que les valeurs de $\log_{10} p$ en fonction de $t°$ C, T° K (température absolue) et $10^5/T$.

Citons également les valeurs trouvées par Lloyd et coll. (5) par la méthode du courant gazeux et par la méthode statique de Bagster, cette dernière valeur étant notée d'un astérisque :

$t°$ C	15	20	25
p(mm Hg)	44,7	59,2 55*	87,6

Nos mesures sont en accord avec ces valeurs.

TABLEAU I-VII

t°C	T°K	$10^5/T$	h	P	log p
3,0	276,2	362,05	19,2	19,3	1,286
6,6	279,8	357,4	24,7	24,6	1,391
9,4	282,6	353,9	29,5	29,4	1,468
13,0	286,2	349,4	36,3	36,2	1,593
15,8	289,0	346,0	46,6	46,5	1,667
18,2	291,4	343,2	55,5	55,3	1,743
18,9	292,1	342,3	58,1	57,9	1,763
20,1	293,3	340,9	63,1	62,9	1,799
21,1	294,3	339,8	67,6	67,3	1,828
22,4	295,6	338,3	73,7	73,4	1,866
23,8	297,0	336,7	81,5	81,1	1,909
27,0	300,2	333,1	101,1	100,5	2,002
29,8	303,0	330,0	122,0	121,3	2,084
33,2	306,4	326,4	151,7	150,8	2,178
34,6	307,8	324,9	164,2	163,2	2,213
37,0	310,2	322,4	190,3	189,0	2,276
38,0	311,2	321,3	201,2	199,8	2,304
39,0	312,2	320,3	213,2	211,7	2,326
39,8	313,0	319,5	224,0	222,4	2,347
41,2	314,4	318,1	237,6	235,8	2,373
43,0	316,2	316,3	257,4	255,4	2,407
45,0	318,2	314,3	279,0	276,7	2,442
47,5	320,7	311,8	310,0	307,3	2,488

On constate que la courbe de la figure I-4 donnant

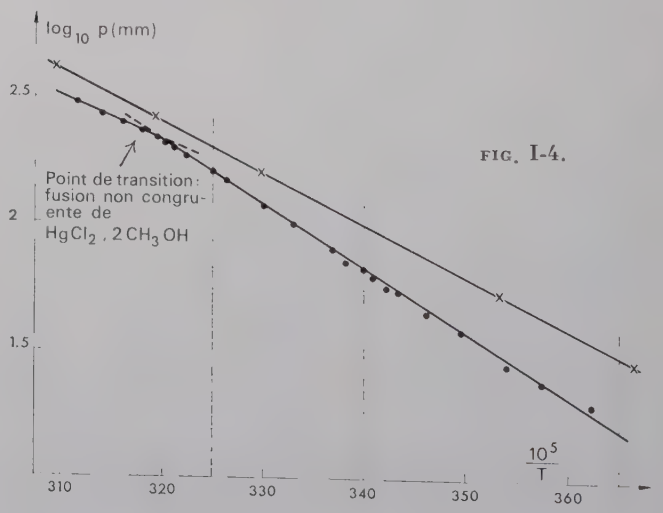


FIG. I-4.

FIG. I-4. — $\log p = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

× méthanol pur. ● nos mesures.

$\log_{10} p$ en fonction de 1/T est constituée par deux portions de droites se coupant aux environs de 40° C (point de transition). Pour $t > 40°$ C, la droite représentative tend à être parallèle à celle qui représente la tension de vapeur du méthanol pur. Or la pente de ces droites est proportionnelle à l'enthalpie de réaction. Au-dessus du point de transition, la réaction à considérer est le passage du méthanol de la phase liquide à la phase vapeur ; l'enthalpie de réaction est alors, en valeur absolue, la chaleur latente de vaporisation du méthanol en présence de chlorure mercurique. Il n'est pas étonnant, les interactions en solution pouvant être tenues pour faibles, que cette chaleur soit peu différente de celle du méthanol pur.

II. — Calcul de grandeurs thermodynamiques

La connaissance de la pression de dissociation du solvate $HgCl_2$, $2\,CH_3OH$ nous permet de calculer la constante de la loi d'action de masses relative à l'équilibre de dissociation, et donc, pour une température donnée, la variation d'enthalpie libre (fonction de Gibbs) standard relative à cette réaction, ainsi que, par intégration de l'équation de Van't Hoff, la variation d'enthalpie standard de la réaction. L'application du principe de l'état initial et de l'état final nous permettra ensuite de calculer ces mêmes grandeurs relatives à la formation du solvate.

Dans tout ce qui suit, les fonctions thermodynamiques standard à T° K sont relatives : pour le méthanol, à l'état gazeux, sous la pression de 1 atmosphère à T° K et pour les solides, à l'état le plus stable à T° K, sous la pression de 1 atmosphère. La notation utilisée est, par exemple :

ΔG^0_T = variation d'enthalpie libre standard, à T° K.

1) Grandeurs thermodynamiques relatives à la réaction de dissociation du chlorure mercurique bis-méthanol. — *a*) **Variation d'enthalpie libre standard.** — Pour des températures inférieures au point de fusion non congruente, nous avons l'équilibre :

$$HgCl_2,\ 2\,CH_3OH\ (\text{solide}) \rightleftharpoons HgCl_2\ (\text{solide}) + 2\,CH_3OH\ (\text{gaz}).$$

La tension de vapeur du chlorure mercurique pur est négligeable devant celle du méthanol : $1{,}7 \cdot 10^{-3}$ mm Hg à 50° C (30). Par ailleurs, nous pouvons considérer que le solvate n'existe pas à l'état gazeux. Enfin, il est raisonnable d'assimiler la vapeur de méthanol à un gaz parfait, puisque nous sommes en présence de faibles pressions : au maximum 0,5 atmosphère.

La loi d'action de masses s'écrit donc $K_p = p^2_{(atm)}$ et, comme $\Delta G^0_T = -\,RT\ \text{Log}\ K_p$, en évaluant ΔG^0_T en calories et p en millimètres de mercure il vient :

$$\Delta G^0_T = 9{,}1505\ T\ (2{,}8808 - \log\ p).$$

La différentiation de cette relation donne, en tenant compte des erreurs expérimentales sur T et sur P

pour : $3° < t < 40°$ C,

$1{,}4$ p. 100 $< d(\Delta G^0_T)/\Delta G^0_T < 0{,}5$ p. 100.

Les valeurs de ΔG^0_T sont données par le tableau I-VIII ci-dessous ; on y constate qu'elles varient linéairement avec la température, ce qui n'est pas étonnant puisque, nous l'avons vu, il en est de même pour log p en fonction de l'inverse de la température absolue.

TABLEAU I-VIII

t°C	T°K	ΔG°_T cal.	ΔS°_T cal./°K
3,0	276,2	4020	69,1
6,6	279,8	3800	68,9
9,4	282,6	3640	68,9
13,0	286,2	3360	68,9
15,8	289,0	3200	68,9
18,2	291,4	3040	68,8
18,9	292,2	2990	68,8
20,1	293,3	2910	68,8
21,1	294,3	2840	68,9
22,4	295,6	2750	68,8
23,8	297,0	2640	69,0
27,0	300,2	2410	68,9
29,8	303,0	2210	68,9
33,2	306,4	1970	68,9
34,6	307,8	1880	69,0
37,0	310,2	1700	68,9
38,0	311,2	1640	68,9
39,0	312,2	1590	68,8
39,8	313,0	1530	68,9

La droite obtenue a pour équation :

$$\Delta G^0_T = -\,68{,}8\ T + 23\,000\ \text{calories}$$

b) **Variation d'enthalpie standard.** — L'équation de Van't Hoff s'écrit $d\ (\text{Log}\ K_p)/dT = \Delta H^0_T/RT^2$.

Si ΔH^0_T est indépendant de la température dans l'intervalle considéré, soit ΔH^0, l'intégration se fait facilement, et la courbe représentative de log p (mm Hg) en fonction de 1/T est une droite de pente : $-\,\Delta H^0/9{,}1505$. Or nous avons constaté que cette courbe est une droite, ΔH^0 est donc bien constant dans l'intervalle 0° C-40° C et vaut :

$$\Delta H^0 = 23{,}1 \pm 1\ \text{kcal/mole}.$$

c) **Variation d'entropie standard.** — La variation d'entropie standard de réaction se calcule facilement, puisque, par définition, $\Delta S^0_T = (\Delta H^0_T - \Delta G^0_T)/T$; le calcul d'erreur donne $d(\Delta S^0_T)/\Delta S^0_T \simeq 4{,}5$ p. 100. Les valeurs de ΔS^0_T sont portées dans le tableau I-VIII ; on y constate qu'elles sont constantes ce qui était prévisible *a priori* ; en effet, on sait que $\Delta S^0_T = -\,\partial(\Delta G^0_T)/\partial T$;

comme ΔG^0_T est fonction linéaire de la température dans l'intervalle considéré, ΔS^0_T est une constante égale au coefficient de T changé de signe. En tenant compte de l'incertitude calculée, nous avons :

$$\Delta S^0 = 69 \pm 3 \text{ cal/°/mole.}$$

2) **Grandeurs thermodynamiques relatives à la formation du chlorure mercurique bis-méthanol.** — Tous les calculs porteront désormais sur les *grandeurs standard, prises à 25° C ;* c'est-à-dire que l'on calculera par exemple ΔG^0_{298} relatif à la formation de $HgCl_2$, 2 CH_3OH à partir de ΔG^0_{298} relatif à sa réaction de dissociation. Pour alléger l'écriture, on supprimera l'indice 298 qui se retrouverait partout, mais il s'agira *toujours de valeurs thermodynamiques standard à 25° C.*

L'application du principe de l'état initial et de l'état final permet de calculer la variation d'une certaine grandeur thermodynamique standard, ΔY^0, relative à la formation du solvate $HgCl_2$, 2 CH_3OH à partir de ses éléments, si l'on connaît les valeurs de ces mêmes grandeurs relatives à la formation du méthanol gazeux et du chlorure mercurique pur à partir de leurs éléments. De même, l'on pourra calculer la variation $\Delta Y'^0$ de la même grandeur thermodynamique standard, relative, cette fois, à la formation du solvate à partir du chlorure mercurique solide et du méthanol liquide, si l'on connaît la valeur de cette même grandeur relative à la vaporisation du méthanol. Celle-ci doit être prise par référence à l'état standard conventionnel : méthanol gazeux sous la pression de 1 atmosphère à la température de 25° C. La courbe de la figure I-4 permet de les obtenir, de la même façon qu'ont été obtenues les valeurs du paragraphe précédent.

Le tableau I-IX résume les valeurs numériques trouvées ; les valeurs de ΔH^0 et ΔG^0 relatives à la formation du méthanol et du chlorure mercurique à partir de leurs éléments sont celles données par la référence (31), les autres données ont été calculées par nos soins. Nous pouvons admettre une erreur de 1 kcal par mole environ sur les valeurs de ΔH^0 et ΔG^0, si nous comparons celles adoptées par le N. B. S. à celles que donnent d'autres sources (20) ; l'erreur absolue sur la variation d'entropie standard relative à la formation du solvate est alors de l'ordre de 7 cal/°/mole, soit une erreur relative d'environ 50 p. 100. Les seules valeurs intéressantes sont donc celles pour lesquelles nous avons calculé les incertitudes dans le tableau I-IX.

On peut remarquer la faible valeur de l'enthalpie de formation du solvate à partir du méthanol liquide et du chlorure mercurique solide : elle explique que nous n'ayons pu établir par analyse thermique la courbe de solubilité du chlorure mercurique dans le méthanol.

TABLEAU I-IX.

	ΔH^0 à 25°C cal/mole	ΔG^0 à 25°C cal/mole	ΔS^0 à 25°C cal/°/mole
Formation du méthanol	- 48 080	- 38 690	- 31,49
Vaporisation du méthanol	9 150	1 069	26,8
Formation de $HgCl_2$	- 55 000	+ 42 200	- 42,8
Dissociation de $HgCl_2$, 2 CH_3OH	+ 23 100	+ 2 550	+ 68,9
Formation de $HgCl_2$, 2 CH_3OH à partir de $HgCl_2$ solide + méthanol liquide	- 4 800 ± 1 000	- 410 ± 20	- 15,3
Formation de $HgCl_2$, 2 CH_3OH à partir des éléments	-174 260 ± 2 000	-122130 ± 1000	-174,7

3) **Comparaison avec des données bibliographiques.** — Une comparaison très intéressante nous est permise par les mesures de Creenshaw et coll. (32), sur les composés d'addition du dioxane sur les chorure, bromure et iodure mercuriques ; en effet, la structure du composé $HgCl_2$, $C_4H_8O_2$ a été déterminée, et est très voisine, comme nous le verrons, de celle du composé $HgCl_2$, 2 CH_3OH. Les grandeurs déterminées par ces auteurs sont relatives à la formation du composé à partir du dioxane liquide et de $HgCl_2$ solide ; la comparaison avec les valeurs trouvées analogues donne :

pour $HgCl_2$, 2 CH_3OH :
$\Delta H^0 = -4{,}8$ kcal/mole, $\Delta G^0 = -0{,}41$ kcal/mole

pour $HgCl_2$, $C_4H_8O_2$:
$\Delta H^0 = -3{,}7$ kcal/mole, $\Delta G^0 = -0{,}49$ kcal/mole.

Nous pouvons aussi comparer les valeurs des grandeurs thermodynamiques relatives à la formation du solvate à partir de ses éléments à celles trouvées au laboratoire pour d'autres composés du méthanol ou de l'éthanol :

pour $HgCl_2$, 2 CH_3OH :
$\Delta H^0 = -174$ kcal/mole, $\Delta G^0 = -122$ kcal/mole

pour NaI, 3 CH_3OH :
$\Delta H^0 = -362$ kcal/mole, $\Delta G^0 = -188$ kcal/mole (18)

pour LiCl, 4 C_2H_5OH :
$\Delta H^0 = -236$ kcal/mole, $\Delta G^0 = -262$ kcal/mole (17).

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DE LA STRUCTURE DU CHLORURE MERCURIQUE BIS-MÉTHANOL

CHAPITRE V

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES ET DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES

I. — Préparation des échantillons et enregistrements des diagrammes

Les cristaux de solvate $HgCl_2$, 2 CH_3OH sont préparés comme nous l'avons expliqué dans la première partie. Ils sont manipulés à l'air, protégés par une couche d'huile de vaseline.

Les monocristaux se présentent comme des plaquettes très allongées, transparentes. Leur décomposition par perte de méthanol les rend opaques et blancs d'abord en surface puis dans toute la masse. La manipulation de ces cristaux est assez délicate : en effet, leur constitution même interdit qu'on les touche avec un instrument métallique puisque le mercure est moins électropositif que les métaux usuels. D'autre part, ils sont extrêmement fragiles et même mous ; ils se déforment sans se rompre sous de très faibles pressions : on obtient facilement des plaquettes longues, « coudées » à angle droit.

Par observation à la loupe binoculaire, on sélectionne un cristal bien formé, d'aspect homogène, paraissant monocristallin. Ses dimensions doivent être faibles : quelques millimètres de longueur sur 0,5 mm de largeur et 0,1 mm d'épaisseur environ. On l'introduit ensuite dans un capillaire en verre de Lindeman, préalablement rempli d'huile de vaseline et scellé à une extrémité.

Les échantillons ainsi préparés peuvent se conserver longtemps, au minimum 2 mois.

Malheureusement, les cristaux exposés aux rayons X pour l'enregistrement des diagrammes se conservent beaucoup moins longtemps : en effet, ils sont lentement décomposés par le faisceau de rayons X. Ceci a été mis en évidence en irradiant la partie centrale d'un cristal de longueur supérieure au diamètre du faisceau de rayons X : au bout de plusieurs heures de pose, cette partie centrale devient blanche tandis que les deux extrémités du cristal, non irradiées, restent parfaitement transparentes. La durée totale d'irradiation permise varie avec les échantillons utilisés, mais en général au bout d'une centaine d'heures, les taches de diffraction deviennent trop faibles pour donner lieu à des mesures. Heureusement, la présence superficielle de chlorure mercurique pur sous forme de poudre, n'apporte aucune gêne parasite pour l'interprétation des diagrammes.

Les cristaux sont ensuite testés par l'enregistrement d'un diagramme de cristal tournant, pour vérifier leur unicité ; les monocristaux sont souvent maclés, avec probablement deux macles orientées à 180° l'une de l'autre. Ce phénomène ne se manifeste que lors de l'enregistrement d'une strate d'ordre non nul : il faut donc tester les monocristaux à ce sujet par l'enregistrement d'un cliché de Weissenberg correspondant à une partie de la strate d'ordre $h = 1$.

Les difficultés de manipulation et de sélection des cristaux excluent bien entendu que l'on procède à des enregistrements de diagrammes où le cristal ne serait pas disposé sur la tête goniométrique de l'appareil suivant une direction voisine de sa direction d'allongement principal. La connaissance complète des caractéristiques géométrique du réseau cristallin exigera que nous fassions appel à deux techniques différentes d'enregistrement :

— *La chambre de Weissenberg ;* les enregistrements ont été faits avec une chambre Nonius à dispositif d'intégration. La source de rayons X est un bloc Philips PW 1009, fonctionnant avec un tube scellé à anticathode de cuivre et un filtre de nickel : la longueur d'onde utilisée est donc celle de la raie K_α du cuivre : 1,5418 Å.

— *La chambre de précession de Buerger* (3) ; les enregistrements ont été faits avec une chambre construite par STOE, la source de rayons X étant la même que ci-dessus. Pour ces mesures, nous avons été handicapés par la lente décomposition, sous l'influence du rayonnement X, de nos cristaux : en effet, l'absence de tout repère extérieur nécessite que toutes les mesures : exploration systématique, réglages et enregistrements définitifs, soient faites avec le même cristal. Ceci nous a obligée à abréger quelque peu les derniers réglages : l'incertitude sur les paramètres mesurés sera donc un peu supérieure à ce qui est généralement admis.

II. — Données cristallographiques paramètres cristallins

L'enregistrement de l'ensemble des strates à la chambre de Weissenberg a confirmé l'absence d'extinctions systématiques et de symétries apparentes. Nous sommes donc en présence probable d'un système *triclinique*. La détermination des paramètres cristallins sera faite dans le cas le plus général, et l'application de la réduction de Delaunay (2) à la maille ainsi trouvée viendra confirmer que le réseau ne possède pas d'autres symétries.

Les paramètres réciproques, déterminés à partir des clichés de Weissenberg et de précession, sont les suivants :

$$a^* = 0{,}3936 \pm 0{,}001 \qquad b^* = 0{,}3648 \pm 0{,}002$$
$$c^* = 0{,}2176 \pm 0{,}001$$
$$\alpha^* = 38^\circ \pm 0^\circ 3 \qquad \beta^* = 84^\circ 5 \pm 0^\circ 3$$
$$\gamma^* = 84^\circ 5 \pm 0^\circ 3.$$

(Les erreurs absolues indiquées sont les écarts maxima qui séparent les valeurs moyennes adoptées des valeurs extrémales dans les différentes mesures effectuées).

L'application des formules de transformation et de différentiation dans le cas général nous donne pour des valeurs des paramètres cristallins :

$$a = 3{,}94 \pm 0{,}01 \text{ Å} ; \qquad b = 6{,}87 \pm 0{,}07 \text{ Å} ;$$
$$c = 11{,}52 \pm 0{,}11 \text{ Å} ;$$
$$\alpha = 141^\circ 8 \pm 0^\circ 3 ; \qquad \beta = 92^\circ \pm 1^\circ ;$$
$$\gamma = 92^\circ \pm 1^\circ.$$

Réduction de Delaunay. — Étant donné un réseau tri-dimensionnel de points, il existe une infinité de choix possibles pour les trois vecteurs définissant la maille élémentaire. En particulier le réseau peut posséder plus de symétries que n'en laisserait apparaître la maille choisie : par exemple un réseau cubique peut être rapporté à une maille quadratique.

Delaunay (2) a montré qu'une maille décrit entièrement la symétrie d'un réseau cristallin *si les six paramètres de Seeling* (4) *de cette maille sont négatifs ou nuls*, condition pour que la maille soit réduite. La maille choisie ci-dessus a l'un de ses paramètres de Seeling positif, ce n'est donc pas une maille réduite.

L'application de la réduction de Delaunay mène à la maille suivante, dont les paramètres sont :

$$a_r = 3{,}94 \text{ Å}, \qquad b_r = 6{,}87 \text{ Å}, \qquad c_r = 8{,}15 \text{ Å},$$
$$\alpha_r = 105^\circ 5, \qquad \beta_r = 94^\circ, \qquad \gamma_r = 92^\circ.$$

Les symétries du réseau ne sont pas supérieures à celles du système triclinique. Nous avons donc prouvé, par application de la réduction de Delaunay que le réseau du chlorure mercurique bis-méthanol appartient au système triclinique, ce qui nous avait été suggéré par l'absence d'extinctions systématiques et de symétries sur les diagrammes enregistrés. Nous conserverons cependant comme maille élémentaire la maille déterminée directement à partir des paramètres réciproques car en multipliant les calculs, nous accroissons l'incertitude sur les valeurs trouvées.

III. — Volume de la maille élémentaire et densité

La densité théorique du composé $HgCl_2$, $n CH_3OH$, si le réseau comporte p molécules par maille sera :

$$d = m/V = p\,(271{,}5 + 32\,n)/6{,}02.10^{23}\,192.10^{-24}$$

avec :

$$\Delta d/d = \Delta V/V.$$

Les valeurs possibles sont résumées dans le tableau ci-dessous :

p	1	1	1	2	2	2
n	1	2	3	1	2	3
d	2,62	2,90	3,18	5,24	5,80	6,36

Or les mesures de densité nous avaient donné les valeurs suivantes : $d = 2{,}7 \pm 0{,}3$, et les essais par flottaison les limites : $2{,}75 < d < 2{,}9$.

La seule valeur de la densité théorique compatible avec ces mesures est $d = 2{,}90$, pour laquelle $p = 1$, $n = 2$.

La formule du composé de solvatation s'établit donc comme :

$HgCl_2$, 2 CH_3OH (chlorure mercurique bis-méthanol).

Les deux groupes spatiaux possibles dans le cas d'un réseau triclinique sont : P1 (absence de toute symétrie) ou P$\bar{1}$ (existence d'un centre de symétrie). L'étude structurale permettra seule de lever cette ambiguïté.

CHAPITRE VI

DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE

I. — Détermination des facteurs de structure observés

1) **Enregistrement des diagrammes.** — Les clichés utilisés pour la détermination de la structure sont uniquement des diagrammes de Weissenberg. L'absence de toute symétrie entraîne que la seule égalité dont nous disposions *a priori* est :

$$F_{hkl} = F^{*}_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} \quad (F^{*} \text{ est le complexe conjugué de F})$$

Sauf dans le cas où $h = 0$, nous devrons donc enregistrer l'ensemble des taches correspondant à une strate, c'est-à-dire imposer au cristal une rotation de 360°.

Pour $h = 0$, nous pourrons nous contenter d'enregistrer une rotation de 180°, c'est-à-dire les taches d'indice $k \geqslant 0$ et $l \geqslant 0$.

2) **Mesure des intensités.** — Elle a été faite au microdensitomètre Huet, la gamme de mesures nécessaires étant obtenue par la méthode des films multiples. Les corrections dues aux facteurs géométriques (polarisation, facteur de Lorentz) ont été apportées à partir de valeurs calculées par l'ordinateur Bull « Gamma ET » de l'Institut Blaise-Pascal.

3) **Remise à l'échelle absolue.** — Les intensités, et donc les modules des facteurs de structure dont nous disposons, sont évalués dans une échelle arbitraire ; pour pouvoir les comparer aux valeurs calculées des facteurs de structure, il faut les remettre à l'échelle absolue.

Soient F_0 les facteurs de structure observés, dans leur échelle arbitraire ; les facteurs de structure observés, remis à l'échelle absolue, seront cF_0 si c est le facteur cherché de remise à l'échelle.

Si l'on porte sur un graphique $\log (F'_c/F_0)$ en fonction de $\sin^2 \theta/\lambda^2$ on obtient des points se répartissant autour d'une droite dont la pente est B loge et l'ordonnée à l'origine $\log c$, où F'_c est le facteur de structure calculé sans tenir compte de l'agitation thermique et B le coefficient thermique moyen de la structure.

Le résultat pour la strate 1 *kl* est mis en évidence sur la figure II-1*a*.

Cette méthode suppose que l'on ait pu calculer, au moins approximativement, les valeurs de F'_c, c'est-à-dire déterminé, en première approximation, les coordonnées atomiques. C'est ce qui se passe au stade de l'affinement de la structure.

Mais on peut avoir besoin de connaître le coefficient de remise à l'échelle absolue bien avant d'avoir déterminé

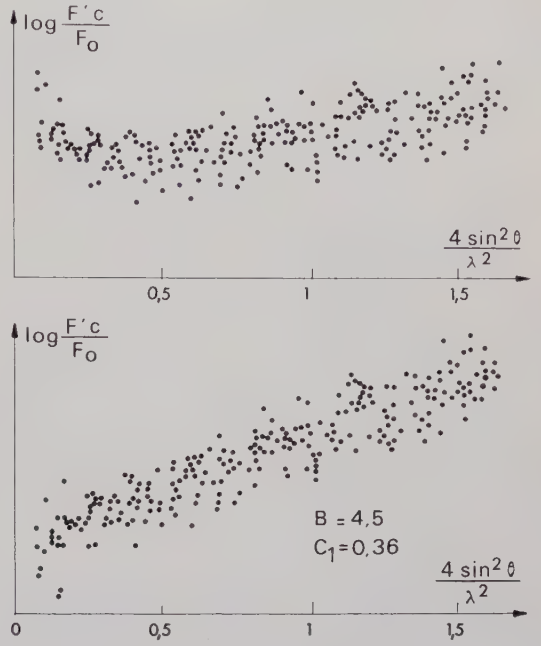


FIG. II-1. — *Détermination du facteur d'agitation thermique et du coefficient de remise à l'échelle absolue pour les facteurs de structure* 1 *k l.*

En haut : *a)* Facteurs de structure observés non corrigés pour l'absorption.

En bas : *b)* Facteurs de structure observés corrigés pour l'absorption.

les coordonnées atomiques. On utilise alors la méthode de Wilson (5) qui n'est pas une très bonne approximation dans le cas du composé étudié car la maille a des dimensions trop faibles et contient un trop petit nombre d'atomes pour que ce calcul statistique soit valable : les points obtenus se disposent sur une courbe d'allure sinusoïdale qui montre bien que ces déviations par rapport à la droite de Wilson ont une raison physique (fig. II-2).

De plus, elle a été appliquée à des intensités non corrigées pour l'absorption et correspond à un facteur de température apparemment trop faible.

Correction d'absorption. — La figure II-1*b* met en lumière la nécessité d'appliquer aux intensités mesurées, la correction due à l'absorption des rayons X par le cristal.

Les corrections ont été effectuées en assimilant le cristal à un cylindre de rayon R = 0,2 mm, à partir des valeurs données par les tables internationales (6).

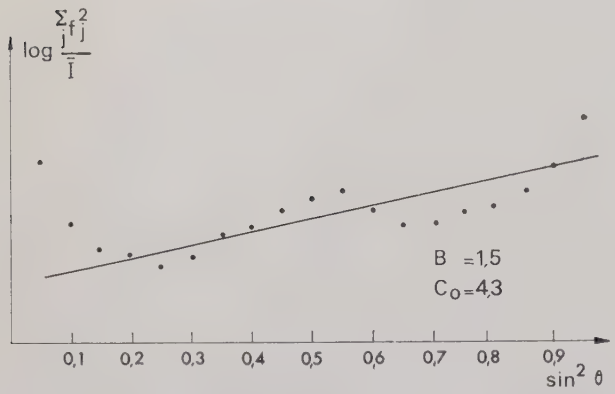


FIG. II-2. — *Méthode de Wilson appliquée à la strate 0 k l* les intensités ne sont pas corrigés pour l'absorption.

Dans le cas du chlorure mercurique bis-méthanol le coefficient d'absorption linéaire μ vaut 461,5 cm^{-1} et les courbes de la figure II-3 donnent le coefficient A^{-1} par lequel il faut multiplier les valeurs expérimentales des intensités.

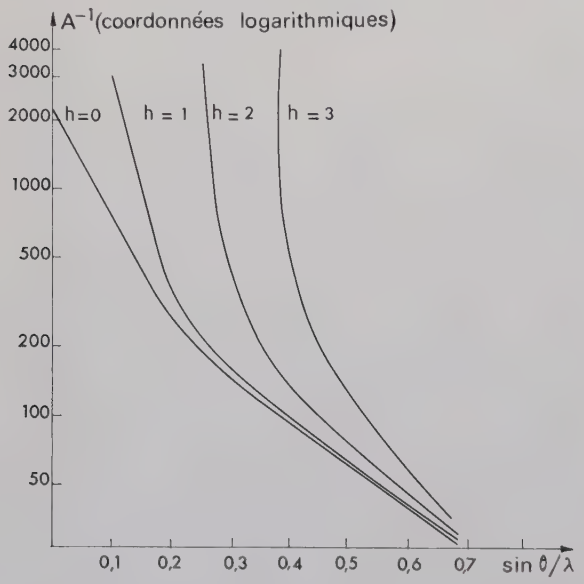


FIG. II-3. — *Courbes donnant le coefficient d'absorption* A^{-1} en fonction de sin θ/λ pour les diverses strates de Weissenberg (équi-inclinaison).

Ces corrections d'absorption n'ont été appliquées aux facteurs observés F_0 qu'au stade du raffinement de la structure.

Les autres corrections d'ordre physique, extinction primaire et secondaire, ont été négligées : la première parce que nous n'avons certainement pas affaire à un cristal parfait, la seconde, bien qu'applicable à un cristal mosaïque parce qu'il est difficile d'en tenir compte et que la précision de nos mesures ne l'exige pas.

Calculs. — Les séries de Fourier à deux dimensions ont été calculées à l'aide du photosommateur harmonique de Von Eller (7).

II. — Détermination des cordonnées atomiques

Puisque nous avons constaté qu'il n'y a qu'une molécule $HgCl_2$, 2 CH_3OH par maille nous avons le droit de placer l'atome de mercure à l'origine.

1) **Travail à deux dimensions.** — Nous avons calculé les séries de Fourier à deux dimensions, ayant pour coefficients les intensités I_{0kl} et les facteurs de structure F_{0kl} qui sont respectivement les projections, parallèlement à $\vec{a}$, des fonctions de Patterson et de densité électronique.

Étude de la projection de la fonction de Patterson. — Le cliché obtenu (fig. II-4), met en évidence les faits suivants :

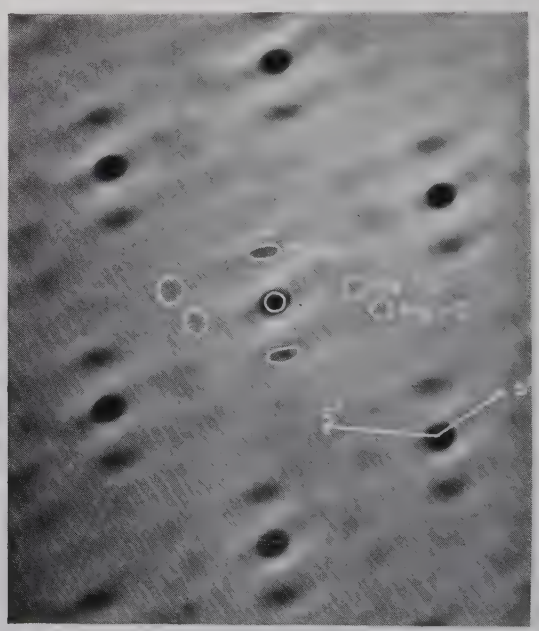


FIG. II-4. — *Projection de la fonction de Patterson sur le plan perpendiculaire à* $\vec{a}$.

— Puisqu'il n'y a qu'une seule molécule par maille, et donc un seul atome de mercure, nous pouvons considérer que les « pseudo-atomes » mercure-mercure sont confondus avec les pics origines de la fonction de Patterson ; par ailleurs, on constate l'existence de deux « pseudo-atomes » assez intenses qui correspondent au vecteur Hg — Cl ($Z_iZ_j = 80 \times 17 = 1360$) et deux

seulement ; *la structure est donc centro-symétrique et le groupe spatial est* P1.

On voit aussi apparaître les « pseudo-atomes » :

$$Hg - O\ (Z_iZ_j = 640) \quad \text{et} \quad Hg - C\ (Z_iZ_j = 480),$$

les « pseudo-atomes » $Cl_1 - Cl_2$ ($Z_i - Z_j = 299$) apparaissant très vaguement.

Les pics de la fonction de Patterson apparaissent donc sur le cliché, aux mêmes endroits que les pics de la fonction de densité électronique : les pics origines sont situés aux endroits où se trouvent les atomes de mercure, les pics Hg — Cl, Hg — C et Hg — O aux endroits où se trouvent les atomes de chlore, de carbone et d'oxygène.

La fonction de Patterson est donc d'apparence analogue à la fonction de densité électronique et permet déjà de placer les atomes de chlore et les molécules de méthanol.

b) **Projection de la fonction de densité électronique.** — SIGNE DES FACTEURS DE STRUCTURE $0kl$. — L'atome de mercure étant placé à l'origine sa contribution aux facteurs de structure est toujours positive, par ailleurs étant donné le grand nombre d'électrons diffusants qu'il contient, c'est lui qui imposera le signe des facteurs de structure.

Il y a donc une forte probabilité pour que les facteurs de structure soient tous positifs. Ceci a été néanmoins vérifié à l'aide du photosommateur de Von Eller utilisé avec le châssis « à masque ». Les facteurs de structure $0kl$ sont effectivement tous positifs.

Il y a donc une très grande probabilité qu'il en soit de même pour tous les facteurs hkl ($h \neq 0$).

EFFETS DE LIMITATION DE SÉRIE. — La sommation de la série de Fourier ayant comme coefficients les facteurs de structure F_{0kl} donne le résultat visible sur la figure II-5. On obtient la projection de la fonction de densité électronique sur le plan perpendiculaire à $\vec{a}$.

On constate que les atomes apparaissent moins nettement que dans le cas de la fonction de Patterson ; en effet, les atomes d'oxygène sont à peine visibles, les atomes de carbone ont complètement disparu ; par ailleurs, les effets de limitation de série apparaissent beaucoup plus nettement autour des atomes de mercure que sur la fonction de Patterson.

Ceci n'est pas étonnant, car les facteurs de structure étant tous positifs, la série de Fourier les ayant pour coefficients converge moins vite que celle qui a pour coefficients leurs carrés. Par conséquent, les effets de limitation de série, dus à ce que l'on somme la série pour les valeurs de hkl correspondant à des nœuds de l'espace réciproque intérieurs à une sphère de rayon $2/\lambda$, et non sur tout l'espace réciproque, seront beaucoup plus importants dans la fonction de densité électronique que dans la fonction de Patterson.

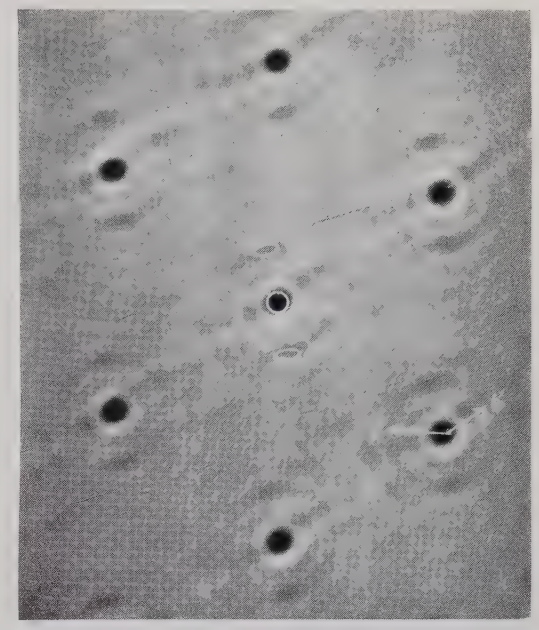


FIG. II-5. — *Projection de la fonction de densité électronique sur le plan perpendiculaire à* $\vec{a}$.

Ces effets se traduisent par des « franges » périodiques autour de chaque maximum et sont évidemment surtout sensibles autour du pic du mercure.

D'autre part, les facteurs de structure employés ici, ne sont pas corrigés pour l'absorption, donc sont trop faibles pour les angles θ petits, c'est-à-dire pour les faibles valeurs de hkl : les phénomènes d'absorption ont eux aussi pour conséquence de diminuer la rapidité de convergence de la série de Fourier.

Les atomes légers sont donc presque complètement masqués par les interférences entre les franges de limitation de série autour du mercure, et par les irrégularités du fond continu provenant des erreurs expérimentales.

c) **Série-différence.** — Les effets de limitation de série sont surtout liés à l'atome de mercure et masquent donc les pics de la fonction de densité électronique correspondant aux atomes légers. Il serait intéressant d'obtenir une projection de la fonction de densité électronique d'une structure identique à celle du composé étudié, dont on aurait ôté tous les atomes de mercure. L'atome le plus lourd serait alors le chlore et on pourrait espérer voir apparaître nettement les atomes du méthanol.

Les facteurs de structure correspondant à une telle structure seraient :

$$G_{hkl} = \sum_{j \neq Hg} f_j \exp\left(-B_j \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right) \cos 2\pi\,(hx_j + ky_j + lz_j)$$

c'est-à-dire, en supposant $B_{Hg} \simeq B$ moyen :

$$G_{hkl} = F_{hkl} - f_{Hg} \exp\left(-B \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right).$$

Nous pouvons calculer les valeurs de G_{0kl} à partir de F_{0kl} à condition de connaître ceux-ci en valeur absolue ainsi que B. La sommation de la série de Fourier correspondante, au photosommateur harmonique, donne ensuite la projection de la structure « sans les atomes de mercure » cherchée.

Le coefficient de remise à l'échelle absolue c et le coefficient d'agitation thermique B ont été déterminés par la méthode de Wilson.

Les valeurs adoptées pour B : 1,5 et pour c : 4,3 mènent à la photosomme de la figure II-6.

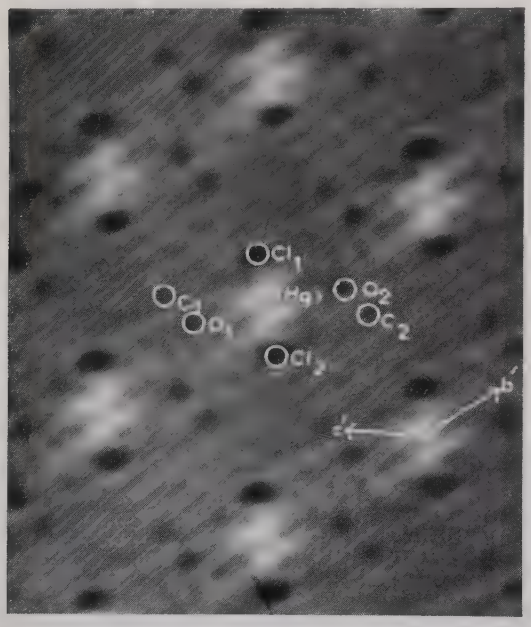


FIG. II-6. — *Projection sur le plan perpendiculaire à $\vec{a}$ de la transformée de Fourier de G_{0kl} : densité électronique de la structure sans les atomes de mercure.*

On y constate les phénomènes suivants :

— le fond continu est encore très brouillé (limitation de série, absorption) ;

— le facteur de remise à l'échelle et le coefficient de température sont probablement encore assez loin de la valeur convenable, ce qui explique la zone blanche (négative) qui apparaît aux environs de l'origine. De plus, il existe très certainement une anisotropie pour ce facteur de température dont on n'a pas tenu compte.

Néanmoins, on voit apparaître nettement et sans trop de déformation les atomes de chlore (Cl_1 et Cl_2) et les molécules de méthanol (C_1O_1, C_2O_2).

Les axes $\vec{b}'$, $\vec{c}'$ qui apparaissent sont la projection sur un plan normal à a des axes réels $\vec{b}$, $\vec{c}$.

Ceci n'a pas d'importance pour les mesures de coordonnées atomiques qui sont évaluées en fraction de bord de maille, les rapports de longueurs étant conservés par projection.

RÉSULTATS. — Les coordonnées atomiques ont été mesurées sur la photosomme de la figure II-6. Les résultats obtenus relatifs à l'unité asymétrique (un atome de chaque espèce) sont les suivants :

$$\begin{array}{lll} \text{Cl} : y = 0{,}413 & & z = 0{,}233 \\ \text{O} : y = 0{,}199 & & z = 0{,}868 \\ \text{C} : y = 0{,}000 & & z = 0{,}680. \end{array}$$

2) **Travail à trois dimensions.** — *a*) **Projections généralisées.** — Les difficultés de manipulation du composé étudié excluent l'enregistrement de diagrammes de Weissenberg autres que ceux correspondant à la rotation du cristal autour de son axe d'allongement principal, c'est-à-dire que les strates $0kl$, $1kl$, $2kl$ et $3kl$ sont les seules permises.

Il est donc impossible de déterminer la troisième coordonnée x_j des atomes par projection de la structure sur le plan perpendiculaire à $\vec{b}$ par exemple.

On peut, pour obtenir une première approximation des valeurs de x, utiliser la *méthode des projections généralisées* (1) qui permet d'obtenir le signe des grandeurs $\cos 2\pi h_0 x$ et $\sin 2\pi h_0 x$ en calculant la transformée de Fourier à deux dimensions des facteurs de structure F_{h_0kl}, ou les intensités I_{h_0kl}.

Selon les cas particuliers, il peut être préférable, soit de faire des projections généralisées de la fonction de densité électronique soit de faire des projections généralisées de la fonction de Patterson. Nous avons choisi la fonction de Patterson puisque, nous l'avons vu dans le cas où $h_0 = 0$, les atomes apparaissent beaucoup plus nettement sur celle-ci que sur la fonction de densité électronique.

On obtient ainsi un encadrement assez précis des différentes valeurs de x. Malheureusement, pour des raisons expérimentales (décomposition du cristal au cours du temps) les intensités relatives aux valeurs élevées de h sont moins bien déterminées ; par ailleurs, les limites de k et de l pour les réflexions permises diminuent quand h augmente et les effets de limitation de série prennent de l'importance : la détermination des valeurs de x devient incertaine pour le carbone et l'oxygène.

L'examen du tableau ci-dessous permet tout d'abord de vérifier que la structure est bien centro-symétrique dans l'espace : en effet, on l'avait jusqu'à présent constaté seulement en projection. Il permet ensuite de déterminer les valeurs approchées des coordonnées de l'unité asymétrique exprimée en fraction de bord de maille.

$$x_{\text{Cl}} = 0{,}417 \qquad x_{\text{C}} = 0{,}970 \qquad x_{\text{O}} = 0{,}100.$$

Signe de pour	cos $2\pi x$	sin $2\pi x$	cos $4\pi x$	sin $4\pi x$	cos $6\pi x$	sin $6\pi x$
Cl_1	— net	+ peu marqué	+ peu marqué	— net	$\neq 0$	+ assez net
Cl_2	—	— peu marqué	+ peu marqué	+ net	$\neq 0$	— assez net
O_1	+	$\neq 0$ très peu net	$\neq 0$	indiscernables		
O_2	+	$\neq 0$ très peu net	$\neq 0$			
C_1	+ peu net	$\neq 0$	indiscernables			
C_2	+ peu net	$\neq 0$				

III. — Affinement de la structure

On obtient d'abord, en supposant $B_j = B$ pour tous les atomes, une première approximation des facteurs d'agitation thermique individuels des atomes, qui sera améliorée par la méthode des moindres carrés.

De même, les coefficients de remise à l'échelle absolue des facteurs de structure observés sont des paramètres sur lesquels porteront le raffinement.

L'affinement a été fait par une méthode des moindres carrés sur le calculateur IBM 704 de l'Institut Blaise Pascal en utilisant le programme de Busing et Levy (8).

Le programme utilise la centro-symétrie. Il suffit d'introduire une unité asymétrique, soit dans notre cas, un atome de chaque espèce.

Le facteur de reliabilité R = 0,157 au départ.

Nous avons d'abord effectué une première série de 4 cycles de raffinement en faisant varier seulement le facteur de température B_{Hg} du mercure et les facteurs de remise à l'échelle absolue relatifs aux différentes strates puis trois cycles en ajoutant aux paramètres à faire varier les coordonnées spatiales des atomes légers, puis neuf cycles en affinant sur tous les paramètres en jeu.

Le facteur R se fixe alors à la valeur 0,129 et les paramètres ne varient plus de façon appréciable.

IV. — Résultats

Les valeurs définitives, obtenues après dix cycles d'affinement sont données dans le tableau II-I ci-dessous. Les coordonnées x, y, z sont exprimées en fraction de bord de maille, les coefficients d'agitation thermique en Å².

Tableau II-I

	x	y	z	B
Hg	0,000	0,000	0,000	4,21
Cl	0,415	0,409	0,234	6,50
O	0,139	0,220	— 0,123	15,1
C	— 0,063	— 0,014	— 0,332	10,1

Bien que le programme utilisé comporte la possibilité, à ce stade, de transformer les coefficients thermiques isotropes en coefficients anisotropes, le raffinement a été stoppé à ce niveau. En effet les incertitudes expérimentales sur les intensités sont trop grandes pour que des précisions sur l'anisotropie des facteurs de température ne soient pas illusoires.

La précision obtenue sur ces valeurs sera discutée à propos des distances interatomiques.

Le tableau II-II (p. 20-21) donne la concordance entre les facteurs de structure observés et les facteurs de structure calculés pour les 741 réflexions observables.

IV. — Angles et distances interatomiques

Ils ont été calculés, ainsi que les écarts-types correspondants, sur la machine IBM 704 de l'Institut Blaise Pascal, au moyen du programme ORXFS de Busing et Levy (9), qui utilise les résultats du programme d'affinement.

Le calcul des écarts-types a été fait en introduisant, outre les écarts déterminés au cours de l'affinement, ceux liés à la précision des mesures de bords de maille.

Les résultats sont donnés dans le tableau II-III. La précision indiquée pour chaque valeur est celle de l'erreur la plus probable, qui vaut 0,6756 σ si σ est l'écart-type (1).

Tableau II-III

$Hg - Cl_1$	2,31 ± 0,03 Å	$\widehat{Cl_1HgO}$	80 ± 1°
$Hg - O$	2,82 ± 0,05 Å	$\widehat{HgOC}$	117 ± 3°
$Hg - Cl_2$	3,07 ± 0,03 Å		
$Cl_1 - Cl_2$	3,74 ± 0,05 Å	$\widehat{Cl_1HgCl_2}$	86 ± 1°
$C - O$	1,52 ± 0,07 Å	$\widehat{ClHg_1Hg_2}$	129 ± 1°
$Cl - O$	3,32 ± 0,06 Å	(axe $\vec{a}$)	

Précision sur ces résultats. — On constate que si la position des atomes de chlore est connue avec une bonne approximation, de l'ordre de celle que l'on peut attendre lors de la détermination radio-cristallographique d'une structure, les atomes de carbone et d'oxygène

TABLEAU II-11

h	k	l	F_o	F_c
0	0	$\bar{1}$	70,8	76,3
0	0	$\bar{2}$	38,2	35,2
0	0	$\bar{3}$	55,1	45,9
0	0	$\bar{4}$	56,5	45,9
0	0	$\bar{5}$	39,5	32,0
0	0	$\bar{6}$	22,8	18,8
0	0	$\bar{7}$	18,2	13,7
0	0	$\bar{8}$	16,9	11,6
0	0	$\bar{9}$	8,7	7,5
0	$\bar{1}$	10	9,8	8,5
0	$\bar{1}$	9	14,1	11,2
0	$\bar{1}$	8	14,7	13,7
0	$\bar{1}$	7	30,8	24,4
0	$\bar{1}$	6	49,1	42,0
0	$\bar{1}$	5	40,2	42,1
0	$\bar{1}$	4	29,9	31,9
0	$\bar{1}$	3	54,9	53,7
0	$\bar{1}$	2	69,3	75,6
0	$\bar{1}$	1	61,2	70,4
0	$\bar{1}$	0	65,0	52,6
0	$\bar{1}$	$\bar{1}$	47,8	45,7
0	$\bar{1}$	$\bar{2}$	61,3	56,6
0	$\bar{1}$	$\bar{3}$	58,1	44,6
0	$\bar{1}$	$\bar{4}$	25,6	22,6
0	$\bar{1}$	$\bar{5}$	13,4	15,5
0	$\bar{1}$	$\bar{6}$	16,0	14,4
0	$\bar{1}$	$\bar{7}$	14,7	10,1
0	$\bar{2}$	11	9,9	8,1
0	$\bar{2}$	10	11,2	10,1
0	$\bar{2}$	9	16,1	16,7
0	$\bar{2}$	8	25,0	27,7
0	$\bar{2}$	7	32,3	34,1
0	$\bar{2}$	6	36,8	34,1
0	$\bar{2}$	5	41,7	41,1
0	$\bar{2}$	4	62,7	74,2
0	$\bar{2}$	3	82,2	85,0
0	$\bar{2}$	2	43,5	38,9
0	$\bar{2}$	1	29,4	30,6
0	$\bar{2}$	0	46,8	51,6
0	$\bar{3}$	14	5,4	7,7
0	$\bar{3}$	13	7,3	8,1
0	$\bar{3}$	12	8,5	7,7
0	$\bar{3}$	11	9,7	8,7
0	$\bar{3}$	10	11,1	10,4
0	$\bar{3}$	9	8,9	9,4
0	$\bar{3}$	8	5,6	7,0
0	$\bar{3}$	7	5,1	6,2
1	8	$\bar{8}$	6,0	7,5
1	8	$\bar{9}$	7,5	7,2
1	8	$\bar{10}$	8,6	7,9
1	8	$\bar{11}$	8,8	9,5
1	8	$\bar{12}$	7,9	9,2
1	8	$\bar{13}$	6,7	7,0
1	7	$\bar{5}$	9,3	8,8
1	7	$\bar{6}$	9,6	10,9
1	7	$\bar{7}$	11,9	10,2
1	7	$\bar{8}$	9,3	10,7
1	7	$\bar{9}$	12,0	14,3
1	7	$\bar{10}$	11,7	15,0
1	7	$\bar{11}$	10,3	11,7

h	k	l	F_o	F_c
0	$\bar{2}$	$\bar{1}$	44,5	44,9
0	$\bar{2}$	$\bar{2}$	29,5	27,8
0	$\bar{2}$	$\bar{3}$	19,6	18,4
0	$\bar{2}$	$\bar{4}$	17,7	15,8
0	$\bar{2}$	$\bar{5}$	16,6	12,5
0	$\bar{2}$	$\bar{6}$	8,2	7,4
0	$\bar{3}$	12	8,3	7,2
0	$\bar{3}$	11	10,8	10,7
0	$\bar{3}$	10	19,8	19,0
0	$\bar{3}$	9	24,9	26,5
0	$\bar{3}$	8	20,5	23,7
0	$\bar{3}$	7	24,8	26,1
0	$\bar{3}$	6	42,3	47,7
0	$\bar{3}$	5	51,2	57,1
0	$\bar{3}$	4	47,2	46,8
0	$\bar{3}$	3	45,0	40,0
0	$\bar{3}$	2	45,8	44,1
0	$\bar{3}$	1	45,4	46,0
0	$\bar{3}$	0	28,7	31,4
0	$\bar{3}$	$\bar{1}$	11,9	17,0
0	$\bar{3}$	$\bar{2}$	12,4	15,9
0	$\bar{3}$	$\bar{3}$	16,0	14,2
0	$\bar{3}$	$\bar{4}$	11,0	8,9
0	$\bar{4}$	13	6,8	6,7
0	$\bar{4}$	12	12,0	11,8
0	$\bar{4}$	11	14,4	17,3
0	$\bar{4}$	10	19,4	19,0
0	$\bar{4}$	9	22,2	21,1
0	$\bar{4}$	8	29,8	30,0
0	$\bar{4}$	7	40,7	43,1
0	$\bar{4}$	6	35,9	38,9
0	$\bar{4}$	5	24,4	24,5
0	$\bar{4}$	4	31,2	31,8
0	$\bar{4}$	3	42,3	41,0
0	$\bar{4}$	2	32,3	30,4
0	$\bar{4}$	1	17,6	18,3
0	$\bar{4}$	0	13,2	15,0
0	$\bar{4}$	$\bar{1}$	13,5	14,0
0	$\bar{4}$	$\bar{2}$	11,7	10,0
1	5	0	6,8	7,0
1	5	$\bar{1}$	15,5	11,1
1	5	$\bar{2}$	17,2	16,6
1	5	$\bar{3}$	16,8	18,4
1	5	$\bar{4}$	13,3	17,0
1	5	$\bar{5}$	22,1	23,0
1	5	$\bar{6}$	31,2	32,8
1	5	$\bar{7}$	28,2	29,2
1	5	$\bar{8}$	21,1	20,5
1	5	$\bar{9}$	20,7	20,7
1	5	$\bar{10}$	20,3	22,3
1	5	$\bar{11}$	11,1	18,2
1	5	$\bar{12}$	9,2	11,7
1	5	$\bar{13}$	8,9	8,3
1	4	2	5,9	7,0
1	4	1	11,5	11,0
1	4	0	20,8	18,4
1	4	$\bar{1}$	22,4	21,7
1	4	$\bar{2}$	18,5	20,1
1	4	$\bar{3}$	27,6	26,2
1	4	$\bar{4}$	37,1	37,3
1	4	$\bar{5}$	38,7	39,8
1	4	$\bar{6}$	27,7	31,5

h	k	l	F_o	F_c
1	4	$\bar{7}$	27,5	26,5
1	4	$\bar{8}$	27,6	32,3
1	4	$\bar{9}$	27,2	30,4
1	4	$\bar{10}$	19,8	18,5
1	4	$\bar{11}$	12,7	12,3
1	4	$\bar{12}$	11,3	11,2
1	4	$\bar{13}$	7,1	8,6
1	3	4	6,8	6,6
1	3	3	10,7	10,1
1	3	2	20,5	17,2
1	3	1	25,0	23,4
1	3	0	20,8	24,3
1	3	$\bar{1}$	24,0	26,8
1	3	$\bar{2}$	43,6	44,8
1	3	$\bar{3}$	60,2	58,5
1	3	$\bar{4}$	41,1	38,9
1	$\bar{2}$	11	8,5	7,6
1	$\bar{2}$	10	18,8	18,4
1	$\bar{2}$	9	17,9	15,1
1	$\bar{2}$	8	18,6	16,0
1	$\bar{2}$	7	31,4	29,9
1	$\bar{2}$	6	44,2	49,0
1	$\bar{2}$	5	43,7	46,0
1	$\bar{2}$	4	34,5	37,0
1	$\bar{2}$	3	63,8	60,4
1	$\bar{2}$	2	56,6	61,5
1	$\bar{2}$	1	40,8	35,0
1	$\bar{2}$	0	31,5	35,9
1	$\bar{2}$	$\bar{1}$	24,2	30,3
1	$\bar{2}$	$\bar{2}$	30,1	34,9
1	$\bar{3}$	$\bar{3}$	37,3	26,6
1	$\bar{3}$	$\bar{4}$	13,8	14,4
1	$\bar{3}$	$\bar{5}$	6,0	9,7
1	$\bar{3}$	$\bar{6}$	7,5	7,9
1	$\bar{3}$	12	8,6	8,2
1	$\bar{3}$	11	11,6	10,8
1	$\bar{3}$	10	15,6	12,7
1	$\bar{3}$	9	20,4	19,7
1	$\bar{3}$	8	25,9	30,9
1	$\bar{3}$	7	29,6	36,5
1	$\bar{3}$	6	27,5	32,3
1	$\bar{3}$	5	31,5	35,6
1	$\bar{3}$	4	50,8	59,6
1	$\bar{3}$	3	53,1	60,1
1	$\bar{3}$	2	30,4	33,4
1	$\bar{3}$	1	26,4	27,4
1	$\bar{3}$	0	31,1	32,3
1	$\bar{3}$	$\bar{1}$	26,0	27,0
1	$\bar{3}$	$\bar{2}$	13,5	16,9
1	$\bar{3}$	$\bar{3}$	8,8	10,8
1	$\bar{3}$	$\bar{4}$	9,6	8,6
1	$\bar{4}$	13	6,3	7,3
1	$\bar{4}$	12	7,2	8,8
1	$\bar{4}$	11	11,3	12,3
1	$\bar{4}$	10	17,7	21,2
1	$\bar{4}$	9	21,8	27,8
1	$\bar{4}$	8	14,9	14,4
1	$\bar{4}$	7	19,4	18,3
1	$\bar{4}$	6	17,9	17,1
1	$\bar{4}$	5	18,6	16,4

h	k	l	F_o	F_c
1	2	$\bar{9}$	18,1	19,9
1	2	$\bar{10}$	11,8	13,7
1	2	$\bar{11}$	7,8	7,7
1	1	7	7,0	6,9
1	1	6	14,5	12,3
1	1	5	27,1	20,1
1	1	4	30,8	24,3
1	1	3	32,3	26,7
1	1	2	45,9	37,7
1	1	1	67,5	62,8
1	1	0	75,9	66,3
1	1	$\bar{1}$	46,7	29,3
1	1	$\bar{2}$	45,6	39,3
1	1	$\bar{3}$	81,3	74,8
1	1	$\bar{4}$	65,9	60,5
1	1	$\bar{5}$	33,9	35,9
1	$\bar{1}$	8	22,9	23,8
1	$\bar{1}$	7	25,4	25,3
1	$\bar{1}$	6	33,9	38,8
1	$\bar{1}$	5	33,1	42,5
1	$\bar{1}$	4	28,3	33,9
1	$\bar{1}$	3	22,7	26,3
1	$\bar{1}$	2	27,7	27,4
1	$\bar{1}$	1	27,8	27,3
1	$\bar{1}$	0	18,3	18,3
1	$\bar{1}$	1	8,5	10,8
1	$\bar{1}$	$\bar{2}$	6,5	8,8
1	$\bar{5}$	13	9,5	7,7
1	$\bar{5}$	12	10,1	12,8
1	$\bar{5}$	11	11,9	17,8
1	$\bar{5}$	10	15,7	18,6
1	$\bar{5}$	9	16,9	18,9
1	$\bar{5}$	8	23,3	25,6
1	$\bar{5}$	7	29,9	33,8
1	$\bar{5}$	6	26,3	28,7
1	$\bar{5}$	5	17,9	19,4
1	$\bar{5}$	4	17,2	21,6
1	$\bar{5}$	3	21,3	23,5
1	$\bar{5}$	2	15,8	17,4
1	$\bar{5}$	1	7,8	11,0
1	$\bar{5}$	0	7,4	8,4
1	$\bar{6}$	14	6,7	7,2
1	$\bar{6}$	13	11,4	11,1
1	$\bar{6}$	12	10,4	12,7
1	$\bar{6}$	11	10,3	12,1
1	$\bar{6}$	10	12,9	16,3
1	$\bar{6}$	9	15,9	22,5
1	$\bar{6}$	8	16,5	21,4
1	$\bar{6}$	7	16,4	16,9
1	$\bar{6}$	6	14,6	16,4
1	$\bar{6}$	5	16,6	18,0
1	$\bar{6}$	4	12,7	15,6
1	$\bar{6}$	3	6,8	10,3
1	$\bar{6}$	2	4,6	7,4
2	3	$\bar{11}$	9,1	8,4
2	2	5	6,0	7,4
2	2	4	8,5	9,0

TABLEAU II-II *(suite)*.

h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c	h	k	l	F_o	F_c
1	$\bar{7}$	9	10,3	12,6	2	5	$\bar{7}$	21,8	19,9	2	2	3	13,3	13,0	2	$\bar{2}$	10	9,3	7,4	2	$\bar{4}$	5	19,7	22,9	2	$\bar{7}$	8	10,9	11,5
1	$\bar{7}$	8	9,3	11,2	2	5	$\bar{8}$	20,7	22,7	2	2	2	24,6	21,2	2	$\bar{2}$	9	18,9	13,0	2	$\bar{4}$	4	29,3	32,2	2	$\bar{7}$	7	8,8	8,9
1	$\bar{7}$	7	10,2	13,2	2	5	$\bar{9}$	16,7	18,3	2	2	1	27,4	28,0	2	$\bar{2}$	8	21,0	17,9	2	$\bar{4}$	3	29,8	30,0	2	$\bar{7}$	6	7,7	8,0
1	$\bar{7}$	6	12,1	12,5	2	5	$\bar{10}$	12,3	12,6	2	2	0	24,9	26,6	2	$\bar{2}$	7	21,4	19,2	2	$\bar{4}$	2	17,7	19,2	2	$\bar{7}$	5	6,6	8,1
1	$\bar{7}$	5	7,8	8,8	2	5	$\bar{11}$	11,8	12,2	2	2	$\bar{1}$	23,9	26,7	2	$\bar{2}$	6	21,1	22,6	2	$\bar{4}$	1	10,8	15,3					
1	$\bar{7}$	4	4,8	6,3	2	5	$\bar{12}$	11,7	11,7	2	2	$\bar{2}$	38,1	43,9	2	$\bar{2}$	5	30,8	34,1	2	$\bar{4}$	0	13,5	15,2	2	$\bar{8}$	12	4,0	6,2
					2	5	$\bar{13}$	7,2	8,1	2	2	$\bar{3}$	49,9	52,0	2	$\bar{2}$	4	40,6	45,3	2	$\bar{4}$	$\bar{1}$	15,4	12,3	2	$\bar{8}$	11	4,9	7,8
1	$\bar{8}$	13	6,0	8,1						2	2	$\bar{4}$	36,8	34,2	2	$\bar{2}$	3	37,8	36,3	2	$\bar{4}$	$\bar{2}$	6,1	7,7	2	$\bar{8}$	10	5,7	8,1
1	$\bar{8}$	12	7,2	9,7	2	4	1	6,0	7,9	2	2	$\bar{5}$	28,9	25,5	2	$\bar{2}$	2	29,1	25,5						2	$\bar{8}$	9	5,2	6,6
1	$\bar{8}$	11	8,0	8,7	2	4	0	9,7	9,7	2	2	$\bar{6}$	29,9	30,1	3	6	$\bar{5}$	5,2	6,2	3	3	$\bar{7}$	20,9	19,1	3	0	2	28,8	22,2
1	$\bar{8}$	10	7,9	7,9	2	4	$\bar{1}$	16,1	14,8	2	2	$\bar{7}$	30,1	28,3	3	6	$\bar{6}$	10,8	8,0	3	3	$\bar{8}$	13,5	13,1	3	0	1	15,8	21,2
1	$\bar{8}$	9	7,9	8,7	2	4	$\bar{2}$	22,7	21,5	2	2	$\bar{8}$	19,0	19,4	3	6	$\bar{7}$	10,9	10,1	3	3	$\bar{9}$	10,6	11,1	3	0	0	19,0	28,1
1	$\bar{8}$	8	6,4	8,9	2	4	$\bar{3}$	22,8	22,3	2	2	$\bar{9}$	11,6	12,1	3	6	$\bar{8}$	11,3	10,1	3	3	$\bar{10}$	9,1	10,2	3	0	$\bar{1}$	20,0	32,8
1	$\bar{8}$	7	4,0	7,1	2	4	$\bar{4}$	22,5	18,6	2	2	$\bar{10}$	10,9	9,5	3	6	$\bar{9}$	11,0	8,5	3	3	$\bar{11}$	5,9	7,7	3	0	$\bar{2}$	24,1	27,8
					2	4	$\bar{5}$	24,9	24,3	2	2	$\bar{11}$	5,6	7,7	3	6	$\bar{10}$	12,1	8,1						3	0	$\bar{3}$	19,6	19,5
					2	4	$\bar{6}$	36,3	32,5						3	6	$\bar{11}$	10,8	8,8	3	2	3	12,1	9,2	3	0	$\bar{4}$	21,5	18,5
2	7	$\bar{6}$	6,1	7,1	2	4	$\bar{7}$	27,0	27,2	2	1	6	9,3	8,0						3	2	2	9,9	10,1	3	0	$\bar{5}$	20,2	19,2
2	7	$\bar{7}$	10,1	9,5	2	4	$\bar{8}$	16,9	18,7	2	1	5	10,6	10,7	3	5	$\bar{3}$	8,7	7,6	3	2	1	14,4	14,7	3	0	$\bar{6}$	14,7	13,8
2	7	$\bar{8}$	11,1	9,9	2	4	$\bar{9}$	15,8	17,2	2	1	4	23,4	18,9	3	5	$\bar{4}$	11,4	9,2	3	2	0	21,3	22,3	3	0	$\bar{7}$	8,5	8,2
2	7	$\bar{9}$	11,2	8,8	2	4	$\bar{10}$	15,2	17,2	2	1	3	37,0	27,9	3	5	$\bar{5}$	16,5	13,0	3	2	$\bar{1}$	23,2	23,4					
2	7	$\bar{10}$	12,0	9,1	2	4	$\bar{11}$	12,0	13,5	2	1	2	29,2	26,3	3	5	$\bar{6}$	16,9	14,3	3	2	$\bar{2}$	15,8	20,2	3	$\bar{1}$	8	7,4	6,9
2	7	$\bar{11}$	10,8	10,5	2	4	$\bar{12}$	8,3	8,3	2	1	1	21,3	25,7	3	5	$\bar{7}$	13,6	11,6	3	2	$\bar{3}$	20,5	21,7	3	$\bar{1}$	7	9,8	8,6
2	7	$\bar{12}$	8,4	9,6						2	1	0	38,0	39,9	3	5	$\bar{8}$	12,1	11,0	3	2	$\bar{4}$	28,5	26,7	3	$\bar{1}$	6	15,2	13,5
2	7	$\bar{13}$	6,1	6,8	2	3	3	7,3	8,0	2	1	$\bar{1}$	50,4	50,4	3	5	$\bar{9}$	16,0	12,8	3	2	$\bar{5}$	21,3	25,8	3	$\bar{1}$	5	24,4	19,8
					2	3	2	9,6	9,4	2	1	$\bar{2}$	53,1	45,3	3	5	$\bar{10}$	14,3	11,9	3	2	$\bar{6}$	17,8	17,7	3	$\bar{1}$	4	25,0	21,7
2	6	$\bar{4}$	8,0	8,3	2	3	1	15,9	14,5	2	1	$\bar{3}$	36,1	33,8	3	5	$\bar{11}$	11,3	8,6	3	2	$\bar{7}$	13,6	13,6	3	$\bar{1}$	3	18,7	19,8
2	6	$\bar{5}$	14,3	12,2	2	3	0	25,6	23,6	2	1	$\bar{4}$	37,8	33,7	3	5	$\bar{12}$	8,0	6,3	3	2	$\bar{8}$	13,3	14,0	3	$\bar{1}$	2	16,9	24,4
2	6	$\bar{6}$	15,0	14,3	2	3	$\bar{1}$	23,4	26,1	2	1	$\bar{5}$	36,8	38,3						3	2	$\bar{9}$	14,7	11,5	3	$\bar{1}$	1	27,1	34,4
2	6	$\bar{7}$	12,2	12,2	2	3	$\bar{2}$	18,3	23,1	2	1	$\bar{6}$	28,9	28,1	3	4	0	8,8	7,9	3	2	$\bar{10}$	7,1	7,0	3	$\bar{1}$	0	29,1	30,8
2	6	$\bar{8}$	12,9	12,2	2	3	$\bar{3}$	27,6	27,5	2	1	$\bar{7}$	15,8	15,6	3	4	$\bar{1}$	8,5	8,5						3	$\bar{1}$	$\bar{1}$	16,5	20,1
2	6	$\bar{9}$	14,4	15,5	2	3	$\bar{4}$	41,1	36,2	2	1	$\bar{8}$	10,2	12,4	3	4	$\bar{2}$	9,0	10,2	3	1	5	11,4	8,4	3	$\bar{1}$	$\bar{2}$	13,0	19,4
2	6	$\bar{10}$	14,6	15,3	2	3	$\bar{5}$	36,5	37,0	2	1	$\bar{9}$	11,1	10,9	3	4	$\bar{3}$	15,2	15,0	3	1	4	12,1	9,7	3	$\bar{1}$	$\bar{3}$	20,5	20,9
2	6	$\bar{11}$	12,0	11,4	2	3	$\bar{6}$	27,5	26,8						3	4	$\bar{4}$	17,5	17,9	3	1	3	14,2	13,0	3	$\bar{1}$	$\bar{4}$	18,7	16,6
2	6	$\bar{12}$	11,0	8,8	2	3	$\bar{7}$	22,2	21,1	2	0	8	5,8	6,5	3	4	$\bar{5}$	17,9	16,1	3	1	2	24,4	20,0	3	$\bar{1}$	$\bar{5}$	18,3	10,6
2	6	$\bar{13}$	8,2	8,1	2	3	$\bar{8}$	22,0	24,3	2	0	7	10,3	8,7	3	4	$\bar{6}$	16,5	14,3	3	1	1	23,4	25,0	3	$\bar{1}$	$\bar{6}$	7,7	7,3
					2	3	$\bar{9}$	19,0	21,3	2	0	6	19,1	14,7	3	4	$\bar{7}$	18,4	16,2	3	1	0	16,6	21,9					
2	5	$\bar{2}$	9,5	9,2	2	3	$\bar{10}$	11,6	12,9	2	0	5	31,6	22,9	3	4	$\bar{8}$	16,3	17,5	3	1	$\bar{1}$	14,1	20,8	3	$\bar{2}$	9	7,8	6,5
2	0	4	33,9	26,6	2	$\bar{2}$	1	37,7	38,8	2	$\bar{5}$	12	8,7	8,0	3	4	$\bar{9}$	13,5	13,4	3	1	$\bar{2}$	27,1	30,4	3	$\bar{2}$	8	13,5	9,7
2	0	3	33,2	26,5	2	$\bar{2}$	0	41,5	44,2	2	$\bar{5}$	11	10,1	10,4	3	4	$\bar{10}$	11,2	9,0	3	1	$\bar{3}$	26,4	32,4	3	$\bar{2}$	7	19,2	15,7
2	0	2	50,4	35,2	2	$\bar{2}$	$\bar{1}$	25,1	30,0	2	$\bar{5}$	10	11,4	16,6	3	4	$\bar{11}$	9,4	8,1	3	1	$\bar{4}$	22,0	22,5	3	$\bar{2}$	6	20,3	18,6
2	0	1	80,4	56,0	2	$\bar{2}$	$\bar{2}$	11,9	19,4	2	$\bar{5}$	9	14,9	20,1						3	1	$\bar{5}$	14,9	16,8	3	$\bar{2}$	5	13,0	16,5
2	0	0	42,3	53,1	2	$\bar{2}$	$\bar{3}$	12,4	17,1	2	$\bar{5}$	8	13,1	17,2	3	3	2	9,8	7,9	3	1	$\bar{6}$	17,2	17,0	3	$\bar{2}$	4	14,5	20,2
2	0	$\bar{1}$	36,4	29,0	2	$\bar{2}$	$\bar{4}$	13,6	15,0	2	$\bar{5}$	7	14,1	17,5	3	3	1	9,5	9,3	3	1	$\bar{7}$	14,7	15,2	3	$\bar{2}$	3	26,4	28,5
2	0	$\bar{2}$	33,2	32,3	2	$\bar{2}$	$\bar{5}$	10,3	10,1	2	$\bar{5}$	6	19,1	22,7	3	3	0	9,6	10,6	3	1	$\bar{8}$	11,5	10,2	3	$\bar{2}$	2	29,1	29,1
2	0	$\bar{3}$	46,2	43,0						2	$\bar{5}$	5	21,8	23,6	3	3	$\bar{1}$	15,3	15,2	3	1	$\bar{9}$	5,7	6,3	3	$\bar{2}$	1	25,4	22,8
2	0	$\bar{4}$	37,3	34,6	2	$\bar{3}$	11	8,6	8,3	2	$\bar{5}$	4	17,0	18,2	3	3	$\bar{2}$	19,1	21,1						3	$\bar{2}$	0	23,6	19,0
2	0	$\bar{5}$	78,7	21,6	2	$\bar{3}$	10	18,3	12,9	2	$\bar{5}$	3	11,7	13,4	3	3	$\bar{3}$	18,4	20,3	3	0	6	10,9	8,5	3	$\bar{2}$	$\bar{1}$	22,9	20,7
2	0	$\bar{6}$	14,6	15,4	2	$\bar{3}$	9	16,8	14,7	2	$\bar{5}$	2	10,6	13,1	3	3	$\bar{4}$	15,2	16,2	3	0	5	13,1	10,6	3	$\bar{2}$	$\bar{2}$	20,7	19,1
2	0	$\bar{7}$	13,8	13,6	2	$\bar{3}$	8	13,5	15,5	2	$\bar{5}$	$\bar{1}$	12,4	12,0	3	3	$\bar{5}$	19,3	19,6	3	0	4	23,3	17,6	3	$\bar{2}$	$\bar{3}$	15,3	12,4
2	0	$\bar{8}$	10,3	10,2	2	$\bar{3}$	7	20,8	25,3	2	$\bar{5}$	0	7,2	8,0	3	3	$\bar{6}$	24,4	23,5	3	0	3	36,2	24,1	3	$\bar{2}$	$\bar{4}$	7,1	8,1
					2	$\bar{3}$	6	29,8	36,6						3	$\bar{2}$	$\bar{5}$	4,5	6,8	3	$\bar{4}$	9	13,0	11,1	3	$\bar{5}$	5	12,4	12,2
2	$\bar{1}$	9	7,6	6,7	2	$\bar{3}$	5	27,2	33,4	2	$\bar{6}$	13	6,2	6,6						3	$\bar{4}$	8	10,4	11,4	3	$\bar{5}$	4	19,5	14,4
2	$\bar{1}$	8	14,8	10,6	2	$\bar{3}$	4	22,8	27,9	2	$\bar{6}$	12	8,4	10,0	3	$\bar{3}$	10	6,5	6,7	3	$\bar{4}$	7	14,2	16,3	3	$\bar{5}$	3	19,5	12,7
2	$\bar{1}$	7	24,8	18,3	2	$\bar{3}$	3	28,4	31,9	2	$\bar{6}$	11	10,3	13,0	3	$\bar{3}$	9	13,8	10,9	3	$\bar{4}$	6	22,7	20,9	3	$\bar{5}$	2	10,4	8,7
2	$\bar{1}$	6	31,1	23,2	2	$\bar{3}$	2	38,5	36,5	2	$\bar{6}$	10	9,9	13,1	3	$\bar{3}$	8	17,1	14,3	3	$\bar{4}$	5	22,0	18,8	3	$\bar{5}$	1	4,9	6,7
2	$\bar{1}$	5	24,1	20,7	2	$\bar{3}$	1	29,4	31,2	2	$\bar{6}$	9	9,5	12,4	3	$\bar{3}$	7	14,1	14,6	3	$\bar{4}$	4	16,3	15,3					
2	$\bar{1}$	4	29,3	27,6	2	$\bar{3}$	0	17,3	19,8	2	$\bar{6}$	8	11,4	15,4	3	$\bar{3}$	6	14,0	15,8	3	$\bar{4}$	3	21,3	15,8	3	$\bar{6}$	11	6,5	6,9
2	$\bar{1}$	3	52,6	46,5	2	$\bar{3}$	$\bar{1}$	12,6	16,0	2	$\bar{6}$	7	14,1	18,5	3	$\bar{3}$	5	22,1	22,0	3	$\bar{4}$	2	19,7	17,1	3	$\bar{6}$	10	11,6	9,9
2	$\bar{1}$	2	54,4	50,4	2	$\bar{3}$	$\bar{2}$	13,5	16,2	2	$\bar{6}$	6	13,0	15,3	3	$\bar{3}$	4	26,9	26,7	3	$\bar{4}$	1	16,4	13,9	3	$\bar{6}$	9	12,0	11,2
2	$\bar{1}$	1	44,5	41,1	2	$\bar{3}$	$\bar{3}$	12,3	11,9	2	$\bar{6}$	5	8,1	10,9	3	$\bar{3}$	3	20,4	21,2	3	$\bar{4}$	0	10,1	9,1	3	$\bar{6}$	8	11,9	9,7
2	$\bar{1}$	0	29,3	36,8	2	$\bar{3}$	$\bar{4}$	5,7	6,8	2	$\bar{6}$	4	10,6	10,7	3	$\bar{3}$	2	16,3	16,2	3	$\bar{4}$	$\bar{1}$	6,3	7,1	3	$\bar{6}$	7	11,9	9,4
2	$\bar{1}$	$\bar{1}$	33,7	41,8						2	$\bar{6}$	3	10,4	10,3	3	$\bar{3}$	1	22,1	19,1						3	$\bar{6}$	6	14,7	10,7
2	$\bar{1}$	$\bar{2}$	32,1	41,4	2	$\bar{4}$	12	8,2	8,4	2	$\bar{6}$	2	6,2	7,5	3	$\bar{3}$	0	25,3	19,1	3	$\bar{5}$	11	8,4	7,9	3	$\bar{6}$	5	12,9	10,4
2	$\bar{1}$	$\bar{3}$	22,1	26,3	2	4	11	12,0	10,4						3	$\bar{3}$	$\bar{1}$	15,8	13,6	3	$\bar{5}$	10	9,4	8,5	3	$\bar{6}$	4	9,0	7,9
2	$\bar{1}$	$\bar{4}$	13,5	16,4	2	$\bar{4}$	10	12,1	11,7	2	$\bar{7}$	13	5,4	8,1	3	$\bar{3}$	$\bar{2}$	9,1	8,9	3	$\bar{5}$	9	11,7	10,9					
2	$\bar{1}$	$\bar{5}$	12,7	16,0	2	$\bar{4}$	9	13,8	16,6	2	$\bar{7}$	12	6,7	8,8	3	$\bar{3}$	$\bar{3}$	6,6	7,2	3	$\bar{5}$	8	12,1	14,8	3	$\bar{7}$	10	6,7	7,2
2	$\bar{1}$	$\bar{6}$	14,9	13,2	2	$\bar{4}$	8	18,3	24,4	2	$\bar{7}$	11	7,8	8,3						3	$\bar{5}$	7	14,3	15,4	3	$\bar{7}$	9	8,1	6,6
2	$\bar{1}$	$\bar{7}$	7,8	7,9	2	$\bar{4}$	7	21,2	27,2	2	$\bar{7}$	10	8,9	10,1	3	$\bar{4}$	10	12,0	10,2	3	$\bar{5}$	6	12,9	12,4	3	$\bar{7}$	8	8,7	7,4
					2	$\bar{4}$	6	25,9	22,2	2	$\bar{7}$	9	11,7	12,4											3	$\bar{7}$	7	10,2	8,0

sont moins bien définis. Mais la précision ainsi obtenue est cependant satisfaisante, car nous étions placés *a priori* dans un cas très défavorable, puisque le rapport des numéros atomiques du carbone et du mercure est égal à 13,33.

VI. — Libre parcours moyen des atomes

Le libre parcours moyen des atomes, $\bar{u}$, sous l'effet de l'agitation thermique, est lié au coefficient de Debye et Waller par la relation :

$$B = 8\pi^2 \bar{u}^2 \quad (1).$$

Nous obtenons les valeurs suivantes :

	Hg	Cl	O	C
$B(Å^2)$.	4,21	6,50	15,1	10,0
$\bar{u}$(Å) .	0,23	0,29	0,44	0,36.

CHAPITRE VII

DISCUSSION DE LA STRUCTURE

Nous avons maintenant tous les résultats nécessaires pour déterminer les positions relatives des divers atomes de la structure et leur arrangement dans l'espace.

Nous allons, avant de décrire dans le détail la structure du chlorure mercurique bis-méthanol, rappeler les traits saillants de la structure du chlorure mercurique pur.

I. — Structure du chlorure mercurique pur

Elle a été déterminée par Braekken et Scholten en 1934 (10) et reprise par Grdenic en 1950 (11).

La structure obtenue a été confirmée récemment par l'étude des spectres de vibration du chlorure mercurique cristallisé (12) et (13).

Le réseau est orthorhombique, avec des paramètres de maille :

$$a = 4{,}325 \text{ Å} \qquad b = 12{,}735 \text{ Å} \qquad c = 5{,}963 \text{ Å}$$

et le groupe spatial $P_{mnb}(D_{2h}^{16})$.

Nous avons utilisé, pour construire la figure II-7, qui est une projection de la structure suivant l'axe $\vec{c}$, les coordonnées atomiques du mémoire de Grdenic (11) qui ne diffèrent d'ailleurs que de quelques centièmes de celles données par Braekken et Scholten (10).

Toutes les distances interatomiques que nous signalerons ont été calculées par nos soins à partir du mémoire original (11).

Il apparaît des molécules $HgCl_2$ nettement individualisées, la plus courte distance Hg — Cl vaut 2,25 Å et est inférieure à la somme des rayons de covalence du mercure (1,40 Å) et du chlore (0,99 Å) (15). La structure est un assemblage assez compact de molécules $HgCl_2$ dont la forme rappelle celle des haltères.

L'empilement de ces haltères peut être décrit de plusieurs points de vue selon l'ordre dans lequel on considère les trois directions de l'espace.

Il est intéressant pour nous, parce que ce mode d'assemblage subsistera partiellement dans la structure

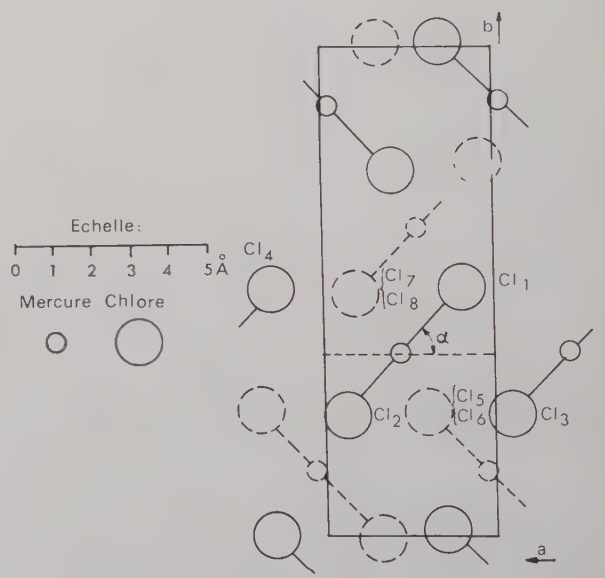


FIG. II-7. — *Projection de la structure du chlorure mercurique suivant l'axe* $\vec{c}$.
Les atomes en traits pleins ont la cote 3/4.
Les atomes en pointillés ont la cote 1/4.

du composé d'addition, de considérer d'abord la succession des molécules $HgCl_2$ dans la direction de l'axe $\vec{a}$ (direction d'allongement des cristaux). On voit alors apparaître des chaînes planes identiques, parallèles aux plans $\vec{a}$, $\vec{b}$, de molécules toutes parallèles entre elles, se déduisant les unes des autres par une translation égale à $\vec{a}$. Une de ces chaînes est représentée sur la figure II-10, où sont portées également les distances entre les noyaux atomiques constitutifs de la chaîne.

L'angle α entre la liaison HgCl et la direction de translation, que nous avons également calculé à partir des données de Grdenic, vaut 47°.

Considérons maintenant de quelle façon ces chaînes, qui peuvent être considérées comme les unités élémen-

taires de la structure, dans la direction $\vec{a}$, s'assemblent dans les deux autres directions de l'espace.

On constate d'abord sur la figure II-8 que dans la direction du plan miroir, il y a juxtaposition de chaînes orientées alternativement vers la droite et vers la gauche (l'angle α étant considéré alternativement comme positif et comme négatif).

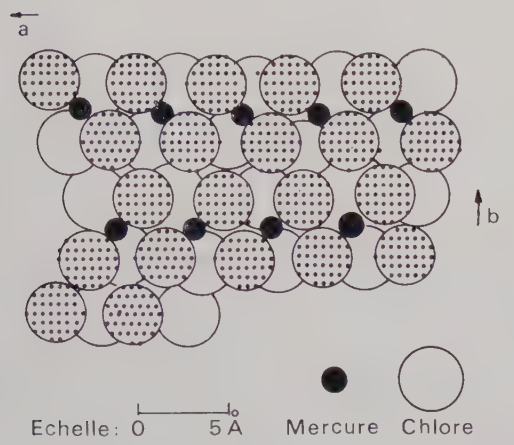


FIG. II-8. — *Vue de la structure du chlorure mercurique, mettant les chaînes de molécules en évidence.*
Les atomes représentés en grisé et en noir sont dans un même plan, en avant de la figure (d'après Wickhoff (14)).

Par ailleurs, lorsqu'on passe d'un plan parallèle à $\vec{a}$, $\vec{b}$ contenant les molécules $HgCl_2$ à celui qui est au-dessus ou au-dessous (fig. II-7), on retrouve bien entendu la même disposition de chaînes alternées mais décalées de telle sorte que les atomes de chlore viennent s'insérer dans les espaces laissés libres par les chaînes du plan initial.

L'environnement du mercure est alors le suivant (fig. II-7) :

à 2,25 Å deux atomes de chlore formant la molécule $HgCl_2$ (Cl_1, Cl_2) ;
à 3,23 Å deux atomes de chlore appartenant à des molécules $HgCl_2$ voisines dans la même chaîne (Cl_3, Cl_4) ;
à 3,40 Å deux atomes de chlore appartenant à deux chaînes voisines l'une dans le plan au-dessus, l'autre dans le plan au-dessous de la première (Cl_5, Cl_6) ;
à 3,54 Å deux atomes de chlore appartenant à deux chaînes voisines l'une dans le plan au-dessus, l'autre dans le plan au-dessous de la première (Cl_7, Cl_8).

On peut donc considérer que le mercure est au centre d'un octaèdre (Cl_1 à Cl_6) mais celui-ci est très déformé et les distances Hg — Cl_5 ne sont pas suffisamment plus courtes que les distances Hg — Cl_7 pour que ces dernières soient éliminées. Les plus proches voisins du mercure sont donc deux atomes de chlore qui constituent la chaîne déjà considérée.

En fait, c'est plutôt la molécule $HgCl_2$ entière qui est située approximativement au centre d'un octaèdre déformé (Cl_3 à Cl_8). On est vraiment en présence d'un réseau moléculaire.

II. — Description de la structure du chlorure mercurique bis-méthanol

L'aspect général de la structure est donné par la figure II-9.

1) **Carbone et oxygène.** — Il semble bien que la molécule de méthanol ne soit pas beaucoup affectée par sa participation au composé. En effet, la longueur trouvée ici pour la liaison C — O : 1,52 $\pm$ 0,07 Å, est à peine supérieure à la valeur qu'on observe pour le méthanol pur : 1,44 Å compte tenu de l'incertitude qui est très grande ici puisque ce sont le carbone et l'oxygène, atomes les plus légers de la structure, qui sont connus avec la moins bonne précision.

D'autre part, la distance la plus courte entre l'oxygène et les autres atomes présents est la distance Hg — O : 2,82 $\pm$ 0,05 Å ; la distance de l'oxygène au chlore le plus proche est 3,32 $\pm$ 0,06 Å ; or la somme des rayons de Van Der Waals de l'oxygène et du chlore est 3,20 Å (15). Il n'apparaît donc aucune interaction entre le chlore et l'oxygène, ce qui indique que la liaison entre le chlorure mercurique et le méthanol se fait par l'interaction oxygène-mercure et non par l'intermédiaire d'une liaison hydrogène entre les chlores, polarisés négativement et l'oxhydrile du méthanol. La diffraction des rayons X ne nous permettant pas de placer les atomes d'hydrogène, il nous est difficile d'obtenir plus de renseignements sur la molécule de méthanol, qui n'est représentée que par deux atomes : le carbone et l'oxygène.

Par ailleurs, la plus courte distance entre deux carbones est 4,34 $\pm$ 0,12 Å. Ici aussi l'incertitude est très grande puisque ce sont deux atomes légers de la structure. Cette distance est supérieure au double du rayon de Van der Waals du groupement méthyle ($2 \times 2{,}0$ Å) (15).

Enfin, la plus courte distance entre un carbone et un chlore vaut 3,50 $\pm$ 0,06 Å. Cette distance est un peu inférieure à la somme des rayons de Van der Waals du chlore et du groupement méthyle (3,80 Å) (15).

Il y a donc entre les molécules de méthanol séparant les chaînes de chlorure mercurique (que nous allons mettre en évidence), un espacement qui paraît relativement grand, ce qui indiquerait que les molécules de méthanol ne sont pas liées entre elles, mais participent

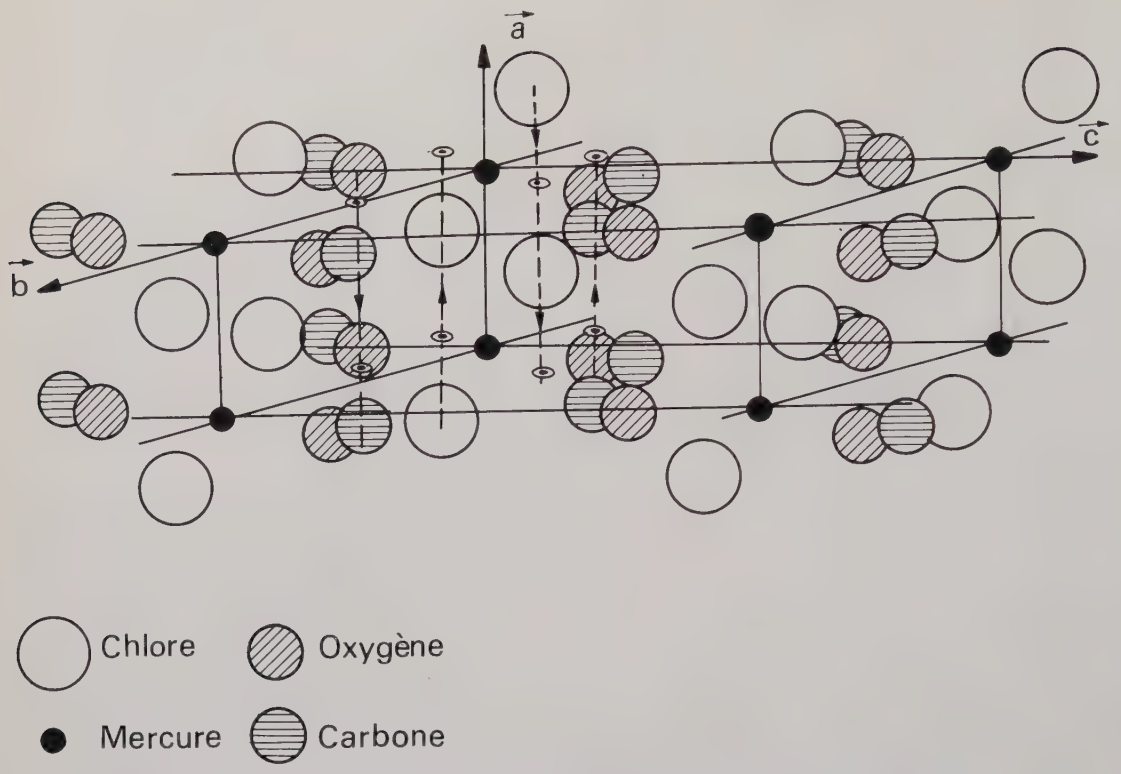


FIG. II-9. — *Aspect général de la structure du chlorure mercurique bis-méthanol.*

(On a dessiné les lignes de rappel projetant certains atomes de chlore et d'oxygène sur le plan $\vec{b}$, $\vec{c}$ pour rendre la figure plus claire).

à la structure par l'intermédiaire de la liaison mercure-oxygène.

Un autre argument qui vient confirmer le rôle tenu par l'oxygène dans la liaison est son très grand coefficient d'agitation thermique : 15,1 Å². A titre de comparaison, le phénol, dont la stabilité peut être comparée à celle du chlorure mercurique bis-méthanol, puisqu'il fond à 40° C et se sublime à la température ordinaire, possède un coefficient moyen d'agitation thermique qui est de l'ordre de 10 Å² (16). La grande valeur du coefficient d'agitation thermique de l'oxygène, supérieure à celle du carbone (10 Å²), pourtant plus léger, est en accord avec la tendance qu'a le méthanol à s'échapper, comme nous l'avons vu dans l'étude de la pression de dissociation du solvate. La rupture de la liaison est facile, et cette rupture est amorcée par l'agitation thermique de plus en plus grande, des atomes qui l'assurent. Le mercure dont la masse atomique est très grande devant celle de l'oxygène a un faible libre parcours moyen devant celui de l'oxygène. Ainsi, le fait que la liaison soit assurée par l'oxygène est confirmé par les valeurs des coefficients d'agitation thermique.

2) **Coordination du mercure.** — Le mercure possède dans ce composé la coordination octaédrique. Ses six plus proches voisins sont :

deux atomes de chlore à 2,31 ± 0,03 Å,
deux autres atomes de chlore à 3,07 ± 0,03 Å,
et deux atomes d'oxygène à 2,82 ± 0,05 Å :

$$Cl-Hg-O = 80 \pm 1^{\circ} \quad \text{et} \quad Cl_1-Hg-Cl_2 = 86 \pm 1^{\circ}.$$

Bien que la courte distance Hg — Cl soit un peu plus longue que dans le chlorure mercurique pur, elle est encore suffisamment courte pour que l'on puisse parler de molécules $HgCl_2$ individuelles. On est donc encore en présence d'un réseau moléculaire.

3) **Ensemble.** — On voit apparaître, sur la figure II-9 des chaînes de molécules de chlorure mercurique parallèles à l'axe $\vec{a}$, séparées par des couches de molécules de méthanol. La structure n'est pas à proprement parler une structure en couches, les molécules de méthanol reliées à des atomes de mercure différents se retrouvant

au même niveau dans une direction grossièrement perpendiculaire à l'axe le plus long de la maille élémentaire.

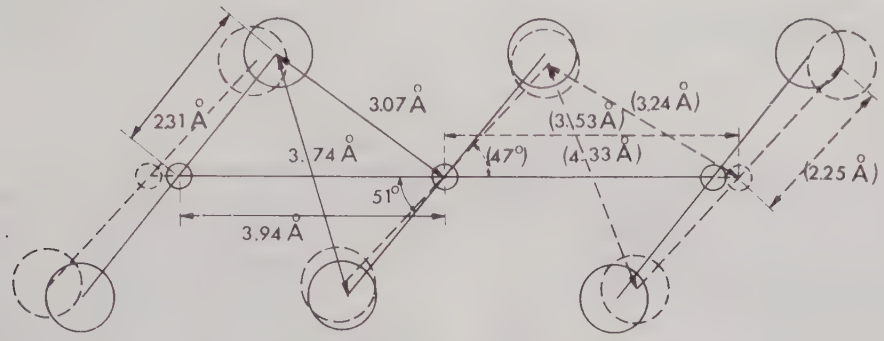


FIG. II-10. — *Chaînes de molécules* $HgCl_2$ *dans le chlorure mercurique bis-méthanol* (traits pleins) *et le chlorure mercurique pur* (tirets).
Les chiffres entre parenthèses concernent le chlorure mercurique pur.

Mais ces molécules de méthanol séparent nettement des chaînes planes de molécules de chlorure mercurique, toutes parallèles entre elles qui ont la direction de l'axe $\vec{a}$. Une de ces chaînes est représentée dans son plan par la figure II-10. Il est remarquable que cette chaîne reproduise avec peu de déformations, la chaîne moléculaire que nous avions mise en évidence comme motif de base de la structure du chlorure mercurique pur.

Mais on ne peut cependant dire que l'on passe de la structure du chlorure mercurique pur à celle du chlorure mercurique bis-méthanol par simple insertion de molécules de méthanol.

Le motif de base est le même à peu de choses près, mais il y a un réarrangement important de ces chaînes entre elles, puisque dans le cas du chlorure mercurique il y a empilement quasi compact de chaînes orientées alternativement dans un sens et dans l'autre, tandis que dans le composé de solvatation, les chaînes ont toutes la même orientation (les molécules sont toutes parallèles entre elles) et il n'y a plus occupation des interstices entre deux chaînes voisines, mais simple juxtaposition.

Si l'on compare maintenant la chaîne élémentaire ainsi mise en évidence à celle qui existe dans le chlorure mercurique pur (fig. II-10), on constate que les courtes distances Hg — Cl se sont allongées, tandis que les atomes de mercure sont plus proches les uns des autres ; les longues distances Hg — Cl sont donc raccourcies, et les distances Cl — Cl ont diminué. Ceci s'explique facilement : en effet, les molécules $HgCl_2$ sont polarisées, les atomes de mercure portant une charge positive et ceux de chlore une charge négative. Dans le chlorure mercurique pur, la proximité d'atomes de chlore appartenant à des chaînes voisines influera sur la distance d'équilibre entre deux molécules d'une même chaîne. Dans le composé d'addition, les autres atomes de chlore sont trop loin pour influencer notablement la distance d'équilibre ; les autres pôles négatifs présents (oxygène) sont trop faibles pour apporter le même équilibre que dans le cas précédent : on a donc un réarrangement des molécules $HgCl_2$ de façon que les chlores des molécules d'une même chaîne soient les seuls à créer le champ négatif compensant le champ positif des mercures, alors que dans le chlorure mercurique pur les chlores de chaînes voisines contribuaient à cette compensation.

On obtient donc le résultat assez curieux à première vue que l'individualité des molécules est moins nettement marquée, le rapprochement de deux molécules voisines, c'est-à-dire de deux atomes de mercure, ayant pour conséquence un léger allongement de la liaison Hg — Cl la plus courte.

Ces particularités de la structure du chlorure mercurique bis-méthanol expliquent certaines caractéristiques physiques que nous avions notées dans la première partie. Les molécules de méthanol sont faiblement liées au mercure et ne sont pas liées entre elles, ce qui explique leur départ facile (forte tension de vapeur) ; l'existence de chaînes toutes parallèles, séparées par des molécules de méthanol non liées, et qui peuvent donc glisser les unes par rapport aux autres, explique que les cristaux soient mous et facilement déformables, en particulier qu'on puisse les couder ; la faible compacité de la structure est confirmée par la faible densité (2,9) des cristaux devant celle du chlorure mercurique pur (5,44). D'autre part, le mercure lui-même possède un coefficient d'agitation thermique plus élevé (4 $Å^2$ environ) que celui qui est trouvé pour le coefficient moyen d'agitation thermique du chlorure mercurique pur (3,5 $Å^2$), le chlore ayant un coefficient encore plus haut : 6,5 $Å^2$. Ceci montre que le simple départ de méthanol ne suffit pas pour recréer la structure du chlorure mercurique pur,

il faut qu'il y ait réarrangement des molécules de chlorure mercurique entre elles.

III. — Comparaison avec des composés analogues

La littérature n'est pas très riche en descriptions de structures comparables. Un article récent (17) regroupe un certain nombre de données publiées, concernant les composés d'addition du chlorure mercurique avec des molécules organiques oxygénées et soufrées. On peut y ajouter le chlorure mercurique bis-pyridine qui est un composé d'addition analogue, contrairement à un grand nombre de composés où le mercure donne avec l'azote une liaison de covalence.

Beaucoup de ces composés oxygénés ont un réseau cristallin de basse symétrie ; dans tous l'environnement du mercure est un octaèdre déformé avec des liaisons courtes Hg — Cl faisant apparaître des molécules $HgCl_2$ individuelles, les autres atomes assurant la coordinence 6 pour le mercure étant des chlores de molécules voisines et les atomes d'oxygène ou d'azote.

Dans toutes ces structures, lorsqu'elles sont décrites complètement (ce qui n'est pas toujours le cas), on voit apparaître les chaînes élémentaires de molécules $HgCl_2$ que nous avons mises en évidence, ces chaînes étant séparées par les molécules organiques.

Le tableau II-IV regroupe les résultats numériques relatifs à ces différents composés.

TABLEAU II-IV

Composés et groupe spatial	Distance Hg-Hg dans la chaîne (en Å)	Environnement du mercure		
		Distance (en Å) des chlores les plus proches	Nature et distances (en Å) des autres atomes	
$HgCL_2$, $2CH_3OH$ Triclinique, $P\bar{1}$	3,94	2,31	O : 2,82	Cl : 3,07
$HgCl_2$, $C_4H_8O_2$ (18) (1-4 dioxane) Triclinique, $P\bar{1}$	4,05	2,34	O : 2,66	
$HgCl_2$, $C_9H_6O_2$ (19) (coumarine) Monoclinique	4,03	2,33	O : 2,38	
$HgCl_2$, $C_6H_8O_2$ (20) (cyclohexanedione) Monoclinique C 2/*c*		2,30	O : 2,79	
$HgCl_2$, $2C_5H_5N$ (21) (pyridine) Monoclinique P2 1/*a*	3,90	2,34	N : 2,60	Cl : 3,25

Nos résultats sont donc tout à fait analogues à ceux qui concernent ces composés. Lorsque les projections de Fourier sont publiées, leur aspect est très voisin, autour du mercure, de celui de nos propres photosommes.

Signalons que dans les composés $HgCl_2$, 2 $(C_6H_5)_3AsO$ et $[HgCl_2(C_6H_5)_3AsO]_2$ le mercure possède une coordination tétraèdrique fortement déformée, avec des liaisons Hg — O plus courtes que précédemment (2,35 et 2,47 Å).

Rappelons par ailleurs, qu'au cours de la première partie nous avions été amenés à faire allusion à l'article de van Panthaleon van Eck (22) qui trouve pour les solutions aqueuses de $HgCl_2$, une structure octaédrique, avec des distances Hg — Cl de l'ordre de 2,25 Å et Hg — O de l'ordre de 2,45 Å.

Nous constatons donc que le chlorure mercurique bis-méthanol se place dans une gamme de composés d'addition formés par le chlorure mercurique avec des composés oxygénés ou azotés, dans lesquels les molécules de chlorure mercurique sont conservées, la liaison Hg — Cl étant cependant légèrement allongée, de 0,5 à 0,9 Å, par rapport à ce qu'elle est dans le chlorure mercurique pur. Ces molécules sont empilées suivant l'axe d'allongement des cristaux, en formant des chaînes analogues à celles qu'on trouve dans le chlorure mercurique pur, avec une distance Hg — Hg un peu plus courte (4 Å environ au lieu de 4,33 Å). Les molécules organiques forment avec le mercure des liaisons relativement longues, par l'intermédiaire de l'oxygène ou de l'azote, c'est-à-dire des atomes négatifs. Les molécules susceptibles de se lier par deux atomes semblent donner des composés plus stables, car les articles ne mentionnent pas de difficultés expérimentales tandis que c'est le cas pour $HgCl_2$, 2*py* (21) ; en effet, des molécules possédant deux atomes d'oxygène opposés (1-4-dioxane, 1-4-cyclohexane-dione) contractent des liaisons avec des mercures appartenant à deux chaînes, tandis que les molécules de méthanol ou de pyridine n'étant liées qu'à un seul mercure ne contribuent pas à la solidité de l'édifice cristallin.

Le chlorure mercurique donne avec l'acide acétique anhydre un composé $HgCl_2$, 2 CH_3COOH (23), fondant de façon non congruente à 36°, dont la structure n'a pas été étudiée, mais qui paraît bien faire partie de cette catégorie de composés.

Il est remarquable que pour tous ces composés, les molécules organiques liées au chlorure mercurique soient des bases de Lewis faibles. Il semblerait bien que le chlorure mercurique ne puisse contracter de liaisons de cette nature avec des molécules plus polaires, donc possédant des atomes à charge négative plus grande, puisqu'il n'existe pas d'hydrate de chlorure mercurique.

Ceci est en accord avec les remarques d'Orgel (24) qui, en appliquant la théorie du champ des ligandes a un environnement octaédrique, des ions de configuration électronique externe nd^{10}, prévoit une forte distorsion si l'état excité $nd^9(n+1)s$ est énergiquement proche

de l'état fondamental nd^{10}, ce qui est le cas pour les ions Hg^{++}. La théorie est analogue à celle de l'effet Jahn-Teller. Dans ces conditions, les deux liaisons HgCl dans une molécule $HgCl_2$ feraient appel à une orbitale *p* et une orbitale hybride *ds* et non à des orbitales *sp* ; cela conduit à l'accumulation d'une forte densité de charge négative dans le plan perpendiculaire à la direction des liaisons. Un atome coordinent à champ négatif trop intense ne pourrait donc participer à une structure conservant cette géométrie, et nous retrouvons ainsi le fait que les composés d'addition du chlorure mercurique où la molécule se conserve ne se forment qu'avec des molécules organiques telles que la charge portée par l'oxygène ou l'azote ne soit pas trop grande.

CONCLUSION

Nous avons, dans ce travail, étudié le composé de solvatation du chlorure mercurique et du méthanol.

Pour cela, dans une première partie, nous avons établi le diagramme de solubilité du chlorure mercurique dans le méthanol, et, à titre de comparaison, les courbes de solubilité du chlorure mercurique dans l'éthanol et l'eau, du bromure mercurique dans le méthanol et l'éthanol, de l'iodure mercurique dans le méthanol et l'éthanol. Ces courbes ont été construites en déterminant la composition de la phase liquide en équilibre avec le solide à température constante. Les phases solides ont été identifiées par leur diagramme de diffraction des rayons X par les poudres.

Dans le chapitre suivant, nous avons précisé quelques caractéristiques du chlorure mercurique bis-méthanol : formule, densité, point de fusion (non congruente).

L'étude de sa pression de dissociation en fonction de la température nous a ensuite permis d'obtenir les variations de certaines fonctions thermodynamiques (enthalpie, enthalpie libre, entropie), relatives à la formation du solvate à partir du méthanol et du sel pur, puis à partir de ses éléments.

Dans une seconde partie, nous nous sommes attachés à la détermination radiocristallographique de la structure du composé $HgCl_2$, $2\,CH_3OH$. *Nous avons utilisé pour cela les techniques de la chambre de Weissenberg et de la chambre de précession de Buerger. Le réseau cristallin appartient au système triclinique comme nous l'a montré l'application de la réduction de Delaunay à la maille élémentaire choisie, et le groupe spatial est* $P\bar{1}$.

La structure a été résolue à l'aide de la fonction de Patterson par application de la méthode de l'atome lourd et affinée par la méthode des moindres carrés.

Les résultats obtenus ont été comparés d'une part, à la structure du chlorure mercurique pur, d'autre part, aux quelques structures analogues connues. Des chaînes de molécules $HgCl_2$ *ont été mises en évidence, qui se retrouvent dans tous ces composés, pour lesquels l'environnement du mercure est similaire, et dans le chlorure mercurique pur.*

La structure que nous avons déterminée dans cette seconde partie permet bien de retrouver les propriétés macroscopiques que nous avions signalées dans la première partie.

BIBLIOGRAPHIE

PREMIÈRE PARTIE

(1) M. L. DELWAULLE. — *Bull. Soc. Chim.*, 1955, **22**, 1295.
(2) C. I. BRANDEN. — *Arkiv Kemi*, 1964, **22**, 501.
(3) A. ETARD. — *Ann. Chim. Phys.*, 1894, **2** (7), 557 et *C. R.*, 1892, **114**, 112.
(4) F. FRANÇOIS. — *C. R.*, 1939, **208**, 1002.
(5) E. LLOYD, C. B. BROWN, D. GLYNWYN, R. BONNEL et W. J. JONES. — *J. Chem. Soc.*, 1928, 658.
(6) R. D. EDDY et A. W. C. MENZIES. — *J. Phys. Chem.*, 1940, **44**, 207.
(7) A. W. C. MENZIES. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 934.
(8) K. L. MALHOTRA. — *J. Ind. Chem. Soc.*, 1928, **5**, 545.
(9) W. HERZ et G. ANDERS. — *Z. anorg. Chem.*, 1907, **52**, 170.
(10) W. HERZ et M. KNOCH. — *Z. anorg. Chem.*, 1905, **45** 266.
(11) W. HERZ et F. KUHN. — *Z. anorg. Chem.*, 1908, **58**, 158 et 1908, **60**, 152.
(12) O. SULC. — *Z. anorg. Chem.*, 1900, **25**, 402.
(13) J. R. PARTINGTON. — *General and Inorganic Chemistry.* London, McMillan and Co., 1961.
(14) *Handbook of Chemistry and Physics*, 44e édition, Cleveland, Chemical Rubber Publishing Co., 1962.
(15) Tables annuelles de constantes, **42**, 845.
(16) R. CARDINAUD, *Thèse Paris*, 1958.
(17) J. L. BURGAUD. — Thèse de 3e cycle, Paris, 1962.
(18) J. C. LECOQ. — *Thèse Paris*, 1964.
(19) G. CHARLOT. — *Les Méthodes de la Chimie Analytique.* Paris, Masson, 1961.

Thèse publiée par les *ANNALES DE CHIMIE*, 13e Série, **Tome 10**, 1965